# Reatores Químicos

*Professor Leandro Aguiar*

## Sumário


AULA 1- INTRODUÇÃO A REATORES ... 3

AULA 2 – ARRANJO DE REATORES ... 12

AULA 3 – REATORES COM RECICLO ... 20

AULA 4 – REAÇÕES AUTOCATALÍTICAS ... 28

AULA 5 – REAÇÕES MÚLTIPLAS I: NOÇÕES GERAIS ... 33

AULA 6 – REAÇÕES MÚLTIPLAS II: PROBLEMAS DE RESOLUÇÃO COMPUTACIONAL ... 43

AULA 7 – EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P1 ... 58

AULA 8 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS I: Balanço de energia ... 63

AULA 9 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS II: Reatores contínuos com troca térmica ... 74

AULA 10 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS III: Temperatura e conversão adiabáticas de equilíbrio, múltiplos estados estacionários, reações múltiplas não isotérmicas ... 85

AULA 11 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS IV: Balanço de energia em estado não estacionário ... 97

AULA 12 – REATORES CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS ... 103

AULA 13 – REATORES NÃO IDEAIS ... 113

AULA 14 – EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P2 ... 121

LISTAS DE EXERCÍCIOS ... 127

BIBLIOGRAFIA ... 160

APÊNDICE A – INTEGRAIS DEFINIDAS ... 161

APÊNDICE B – INTEGRAIS INDEFINIDAS ... 162

APÊNDICE C – REGRA DE SIMPSON ... 163

# AULA 1- INTRODUÇÃO A REATORES

Este capítulo introdutório tem o objetivo de revisar os conceitos de projeto de reatores que foram estudados na disciplina de Cinética Química Aplicada (CQA). Como CQA é um pré-requisito para a disciplina de Reatores Químicos (RQ), conceitos básicos como classificação das reações, molecularidade, dentre outros, não serão introduzidos aqui. No entanto, recomenda-se que o aluno estude a Aula 1 da apostila de CQA caso sinta a necessidade de relembrar tais conceitos. Os itens a seguir apresentam uma revisão do projeto de reatores químicos e das equações que serão utilizadas com frequência ao longo do curso.

## 1.1. Leis de velocidade e estequiometria

Considere a reação:

**aA + bB ➔ cC + dD**

Sendo que 'a', 'b', 'c' e 'd' são os coeficientes estequiométricos. Nesta apostila, o reagente limitante será sempre simbolizado pela letra 'A'. Portanto, a conversão do reagente limitante será representada por '$X_A$' e será um número que varia de 0 a 1. A seguir, são apresentadas as equações que correlacionam a conversão com o número de mols de cada componente da reação.

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad (1.1)$$

$$N_B = N_{A0}\left(\theta_B - \frac{b}{a}X_A\right) \qquad \theta_B = \frac{N_{B0}}{N_{A0}} \quad (1.2)$$

$$N_C = N_{A0}\left(\theta_C + \frac{c}{a}X_A\right) \qquad \theta_C = \frac{N_{C0}}{N_{A0}} \quad (1.3)$$

$$N_D = N_{A0}\left(\theta_D + \frac{d}{a}X_A\right) \qquad \theta_D = \frac{N_{D0}}{N_{A0}} \quad (1.4)$$

Em que $N_{i0}$ e $N_i$ (i= A, B, C, D) são os números de mols dos componentes no início e no final da reação respectivamente (unidade: mol). No caso de reatores contínuos como o de mistura (CSTR) e o tubular (PFR), as vazões molares podem ser relacionadas com a conversão, conforme segue.

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (1.5)$$

$$F_B = F_{A0}\left(\theta_B - \frac{b}{a}X_A\right) \qquad \theta_B = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} \quad (1.6)$$

$$F_C = F_{A0}\left(\theta_C + \frac{c}{a}X_A\right) \qquad \theta_C = \frac{F_{C0}}{F_{A0}} \quad (1.7)$$

$$F_D = F_{A0}\left(\theta_D + \frac{d}{a}X_A\right) \qquad \theta_D = \frac{F_{D0}}{F_{A0}} \quad (1.8)$$

Em que $F_{i0}$ e $F_i$ (i= A, B, C, D) são as vazões molares dos componentes na entrada e na saída do reator respectivamente (unidade: $\frac{kmol}{h}, \frac{mol}{min}, \frac{mol}{s}, etc$).

Uma variável muito importante e que aparece constantemente em cálculos de reatores é a concentração molar. A concentração molar de um componente 'i' é dada por:

$$C_i = \frac{N_i}{V} \tag{1.9}$$

Sendo que 'V' é o volume da mistura reacional. Se a reação ocorrer em fase líquida, pode-se considerar desprezível a variação de volume. Assim, o volume reacional em qualquer instante da reação (V) possui praticamente o mesmo valor do volume no início da reação ($V_0$) e a equação 1.9 pode ser reescrita como:

$$C_i = \frac{N_i}{V_0} \tag{1.10}$$

Aplicando para o reagente A, e substituindo 1.1 em 1.10, obtém-se:

$$C_A = \frac{N_A}{V_0} = \frac{N_{A0}}{V_0}(1 - X_A) \tag{1.11}$$

A relação $\frac{N_{A0}}{V_0}$ representa a concentração molar de A no início da reação ($C_{A0}$).

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \tag{1.12}$$

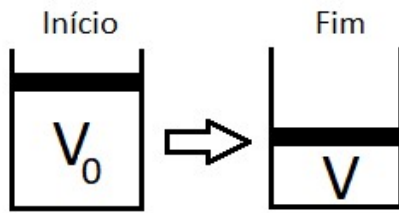
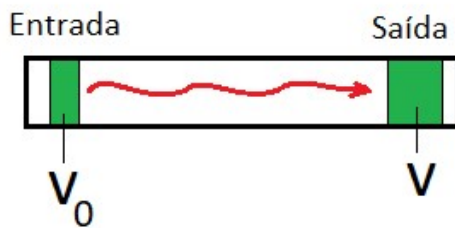
A equação 1.12 fornece a concentração de A quando a reação atinge a conversão $X_A$. Para os demais componentes, o raciocínio é análogo:

$$C_B = C_{A0}\left(\theta_B - \frac{b}{a}X_A\right) \tag{1.13}$$

$$C_C = C_{A0}\left(\theta_C + \frac{c}{a}X_A\right) \tag{1.14}$$

$$C_D = C_{A0}\left(\theta_D + \frac{d}{a}X_A\right) \tag{1.15}$$

Para reatores contínuos, $C_{i0}$ e $C_i$ representam as concentrações do componente 'i' nas correntes de entrada e saída do reator respectivamente. As equações (1.12) - (1.15) também são válidas para reações em fase gasosa conduzidas em reator batelada de paredes rígidas. As paredes rígidas impedem a contração ou expansão do gás, fazendo com que seu volume fique constante. No entanto, em outros tipos de reator, a mistura gasosa pode se expandir ou contrair, que é o caso do reator batelada com parede móvel (êmbolo) e dos reatores contínuos, conforme mostrado na Figura 1.1.

Figura 1.1 - Variação de volume da mistura reacional

O reator tubular da figura é um exemplo de reator contínuo, mas a análise também é válida para CSTR.

Será utilizado 'V' (maiúsculo) para volume (L, m³, cm³, etc) e 'v' (minúsculo) para vazão volumétrica ($\frac{m^3}{h}$, $\frac{L}{min}$, $\frac{L}{s}$, etc).

Portanto, para reações com variação de volume (ou vazão volumétrica), as equações (1.10) – (1.15) não são mais válidas. Deve-se partir da equação 1.9 e reescrever as fórmulas considerando as seguintes variações de volume e vazão volumétrica:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{P T_0} \tag{1.16}$$

$$v = v_0(1 + \varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{P T_0} \tag{1.17}$$

Sendo que:

$P_0$ e P: Pressões inicial e final (ou de entrada e saída);
$T_0$ e T: Temperaturas inicial e final (ou de entrada e saída);
$\varepsilon_A$: Fator de expansão (ou fração de conversão volumétrica);

$$\varepsilon_A = y_{A0}\delta \tag{1.18}$$

$$\delta = \frac{d+c-b-a}{a} \tag{1.19}$$

$y_{A0}$: Fração molar de 'A' na alimentação.
Substituindo 1.1 e 1.16 em 1.9 têm-se:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{P T_0}} = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{P T_0}} \quad (1.20)$$

Analogamente:

$$C_B = \frac{C_{A0}\left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A\right)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{P T_0}} \quad (1.21)$$

$$C_C = \frac{C_{A0}\left(\theta_C + \frac{c}{a} X_A\right)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{P T_0}} \quad (1.22)$$

$$C_D = \frac{C_{A0}\left(\theta_D + \frac{d}{a} X_A\right)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{P T_0}} \quad (1.23)$$

As equações (1.20) – (1.23) também podem ser obtidas substituindo (1.5) – (1.8) e (1.17) em (1.24), ou seja, também são válidas para reatores contínuos. Neste caso, é importante relembrar a seguinte correlação (com as respectivas unidades):

$$\boldsymbol{v}\left(\frac{\textbf{Litro de mistura}}{\textbf{min}}\right) = \frac{\boldsymbol{F_A}\left(\frac{\textbf{mol de 'A'}}{\textbf{min}}\right)}{\boldsymbol{C_A}\left(\frac{\textbf{mol de 'A'}}{\textbf{Litro de mistura}}\right)} \quad (1.24)$$

Olhando para as unidades da expressão 1.24, nota-se que estas estão coerentes, porém, é importante refletir sobre o significado físico desta equação. Cada porção de 1 L de mistura reacional que percorre o reator possui uma quantidade $C_A$ de mols do reagente ‘A’. No entanto, ‘v’ litros de mistura atravessam o reator por minuto. Multiplicando ‘v’ por $C_A$ tem-se a quantidade em mols de ‘A’ que atravessam o reator por minuto ($F_A$). Como há uma reação química envolvendo o componente ‘A’, $F_A$ e $C_A$ variam ao longo do reator. ‘v’ pode variar ou não, conforme explicado anteriormente. Esta equação também se aplica aos demais componentes (B, C e D).

As velocidades relativas das várias espécies envolvidas em uma reação podem ser obtidas a partir da razão entre seus coeficientes estequiométricos. As correlações são obtidas dividindo-se as velocidades de consumo e produção dos componentes pelos respectivos coeficientes estequiométricos e fazendo-se a igualdade dessas razões, como segue:

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{(+r_C)}{c} = \frac{(+r_D)}{d} \quad (1.25)$$

Assim, uma vez tendo a taxa de um dos componentes, é possível calcular as demais através da equação (1.25). É importante ressaltar que a equação de velocidade da reação pode ser obtida a partir da constante de velocidade (k) e das ordens de reação ($\alpha$, $\beta$, etc).

$$(-r_A) = kC_A^{\alpha}C_B^{\beta} \quad \left(\frac{mol}{L\,min}\right) \tag{1.26}$$

Em que: $k = A.exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ (1.27)

A: Fator de frequência;
E: Energia de ativação;
T: Temperatura absoluta.

Por exemplo, se a reação for de primeira ordem para A ($\alpha$=1) e primeira ordem para B ($\beta$=1), ou seja, segunda ordem global, tem-se a equação:

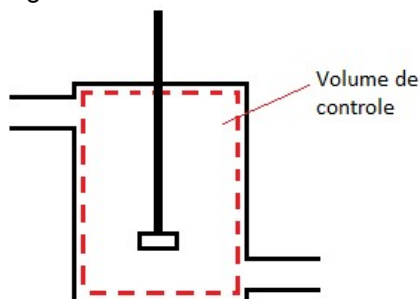
$$(-r_A) = kC_A^{1}C_B^{1} \quad \left(\frac{mol}{L\,min}\right) \tag{1.28}$$

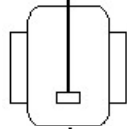
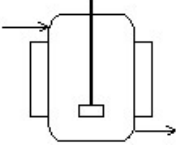
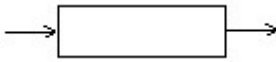
Sabendo-se que $C_A$ e $C_B$ são concentrações molares em $\frac{mol}{L}$, a unidade do 'k', para este caso, será $\frac{L}{mol\,min}$. Em outras palavras, conhecendo-se a unidade do 'k', determina-se a ordem global da reação.

Maiores detalhes sobre estes conceitos fundamentais de estequiometria e leis de velocidade podem ser encontrados nos capítulos 1-3 da apostila de CQA.

## 1.2. Balanços molares

Pode-se afirmar que as equações de balanço são as mais importantes na resolução da maioria dos problemas de engenharia química. Ao efetuar um balanço molar deve-se, inicialmente, delimitar o volume de controle que se pretende estudar, conforme mostrado na Figura 1.2.

Figura 1.2 – Volume de controle

Em seguida, deve-se escolher para qual componente será feito o balanço. Também é possível fazer o balanço global para a mistura toda. Para reações simples, costuma-se fazer o balanço molar para o reagente limitante. Assim, o balanço molar para 'A' pode ser escrito como:

$$\begin{pmatrix}\text{Acúmulo}\\ \text{de 'A'}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{'A' que entra}\\ \text{no volume}\\ \text{de controle}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{'A' que sai}\\ \text{do volume}\\ \text{de controle}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Reação}\\ \text{envolvendo}\\ \text{'A'}\end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Traduzindo em variáveis molares:

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A0} - F_A - (-r_A)V \qquad \left(\frac{mol}{min}\right) \quad (1.30)$$

Sendo ‘t’, o tempo de reação.

Dependendo do processo e volume de controle escolhido, pode haver mais que uma corrente de entrada e saída (ex.: sistemas de reatores em série e paralelo) e também mais do que um termo de reação (ex.: reações múltiplas). Também pode ocorrer do reator não possuir a corrente de saída, constituindo uma operação semi-batelada. Nesta aula, o foco será em reações simples isotérmicas em reator tipo batelada ($F_{A0} = F_A = 0$) e em reatores contínuos do tipo CSTR e PFR. Partindo-se da equação (1.30) e fazendo-se uso das equações (1.1) e (1.5), é possível deduzir as fórmulas de cada um desses reatores, conforme mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Equações de projeto dos reatores

| Reator | Croqui | Fórmula |
|---|---|---|
| Batelada | | $t = N_{A0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V}$ |
| CSTR | | $V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)}$ |
| PFR | | $V = F_{A0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$ |

É importante ressaltar que as fórmulas da Tabela 1.1 só são válidas quando se trabalha com um reator individualmente. Para arranjo de reatores, as fórmulas podem mudar, como será visto na aula 2.

O cálculo do volume do reator batelada pode ser feito através das equações (1.31) – (1.34).

$$V = \frac{G}{\rho} \quad (1.31)$$

$$G = \frac{\dot{m}}{N_{bat}} \quad (1.32)$$

$$N_{bat} = \frac{1}{t_{bat}} \quad (1.33)$$

$$t_{bat} = t_r + t_m \qquad (1.34)$$

Sendo:

$\rho$: Densidade da mistura reacional $\left(\frac{kg}{L}\right)$;
G: Carga do reator $\left(\frac{kg}{bat}\right)$;
$\dot{m}$: Massa processada $\left(\frac{kg}{dia}\right)$;
$N_{bat}$: Número de bateladas $\left(\frac{bat}{dia}\right)$;
$t_r$: tempo de reação $(dia)$;
$t_m$: tempo de manutenção $(dia)$.

Detalhes da dedução destas fórmulas podem ser encontrados nos capítulos 8-10 da apostila de CQA.

## 1.3. Exercícios resolvidos

1.3.1. A reação em fase gasosa A → B + C é conduzida em um reator batelada de volume constante (20 L). Vinte mols de A puro são introduzidos no reator.
a) Calcule o tempo para reduzir a concentração de A para 0,2 mol/L se a reação for de primeira ordem com k = 0,865 $min^{-1}$
b) Calcule o tempo necessário para consumir 19 mols de A se a reação for de segunda ordem e k = 2 L/(mol h)
c) Se a temperatura for de 127ºC, qual é a pressão total inicial? Qual a pressão total final se reação ocorrer em sua totalidade?

<u>Solução</u>

a) Aplicando-se a fórmula do reator batelada tem-se:

$$t = N_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)V}$$

O 'k' em $min^{-1}$ indica reação de primeira ordem, ou seja: $(-r_A) = kC_A = k\frac{N_A}{V}$. Assim:

$$t = N_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k\frac{N_A}{V}V} = \frac{N_{A0}}{kN_{A0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)}$$

Consultando o Apêndice A encontra-se a integral A1.

$$t = \frac{1}{k}ln\frac{1}{(1-X_A)}$$

Para o cálculo de $X_A$ recorre-se à equação (1.12), pois trata-se de volume constante:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$
$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V_0} = \frac{20}{20} = 1\ \frac{mol}{L}$$

$$X_A = \frac{C_{A0}-C_A}{C_{A0}} = \frac{1-0,2}{1} = 0,8$$

E por fim, calcula-se o tempo:

$t = \frac{1}{0,865} ln \frac{1}{(1-0,8)}$ ➔ $t = 1,86 \, min$

b) Para reação de segunda ordem: $(-r_A) = kC_A^2$

Portanto: $t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A^2 V} = \frac{N_{A0}}{kC_{A0}^2 V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$

No Apêndice A encontra-se a integral A3:

$t = \frac{N_{A0}}{kC_{A0}^2 V} \frac{X_A}{1-X_A}$

$X_A = \frac{N_{A0}-N_A}{N_{A0}} = \frac{19}{20} = 0,95$

$t = \frac{20}{2x1^2 x20} \frac{0,95}{1-0,95}$ ➔ $t = 9,5 \, h$

c) Por Clapeyron:

$C_{A0} = \frac{y_{A0} P_0}{RT}$ ➔ $1 = \frac{1xP_0}{0,082x400}$ ➔ $P_0 = 32,8 \, atm$

Para o cálculo da pressão final, pode-se recorrer à equação (1.16):

$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0 T}{P T_0}$ .

$\delta = \frac{1+1-1}{1} = 1; \quad \varepsilon_A = 1x1 = 1$

Considerando volume e temperatura constantes:

$P = P_0(1 + \varepsilon_A X_A) = 32,8(1 + 1x1) = 65,6 \, atm$

1.3.2. Uma enzima específica atua como catalisador na fermentação do reagente A. Para uma dada concentração de enzima na corrente aquosa de entrada (25 L/min), encontre o volume necessário do reator de mistura perfeita (CSTR), para converter 95% do reagente A $\left(C_{A0} = 2 \frac{mol}{L}\right)$. A cinética da fermentação, nesta concentração específica da enzima é: $A \rightarrow R$.
Dado: $(-r_A) = \frac{0,1 C_A}{1+0,5 C_A} \frac{mol}{L \, min}$

## Solução

A equação de projeto do reator de mistura perfeita é:

$V = \frac{F_{A0} X_A}{(-r_A)}$

Sendo a reação conduzida em fase aquosa, pode-se considerar:

$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 1(1 - 0,95) = 0,05 \, \frac{mol}{L}$

$(-r_A) = \frac{0,1x0,05}{1+0,5x0,05} = 4,88x10^{-3}\,\frac{mol}{L\,min}$

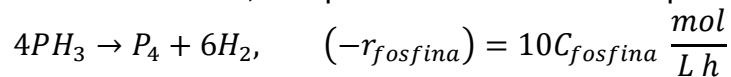
Aplicando a equação (1.24) para as condições de alimentação:

$F_{A0} = C_{A0}v = 1x\ 25 = 25\,\frac{mol}{min}$

Portanto:

$V = \frac{25\ x\ 0,95}{4,88x1\ \ ^{-3}}$ ➔ $V = 4867\ L$

## 1.3.3. À temperatura de 649ºC, o vapor da fosfina se decompõe como segue:

$$4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2, \qquad \left(-r_{fosfina}\right) = 10C_{fosfina}\,\frac{mol}{L\,h}$$

Para uma alimentação de 2/3 de fosfina e 1/3 de inerte (molar), qual é a capacidade necessária de um PFR, operando a 649°C e 11,4 atm, para converter 75% de 10 mols de fosfina/h?

## Solução

Fosfina = A.

Cálculo da concentração inicial:

$C_{A0} = \frac{y_{A0}P_0}{RT} = \frac{\frac{2}{3}x11,4}{0,082\ x\ 922} = 0,1\ \frac{mol}{L}$

Equação de projeto do PFR:

$V = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{10\ \ _A} = \frac{F_{A0}}{10C_{A0}}\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)}{(1-X_A)}dX_A$

A integral A5 do formulário fornece:

$V = \frac{F_{A0}}{10\ \ _{A0}}(1+\varepsilon_A)ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) - \varepsilon_A X_A$

$\delta = \frac{6+1-4}{4} = 0,75; \quad \varepsilon_A = \frac{2}{3}x0,75 = 0,5$

$V = \frac{10}{10x0,1}\left[(1+0,5)ln\left(\frac{1}{1-0,75}\right) - 0,5x0,75\right]$ ➔ $V = 17,04\ L$

# AULA 2 – ARRANJO DE REATORES

## 2.1. Conceitos fundamentais

Na prática industrial, muitos processos envolvem inúmeros reatores arranjados de diferentes maneiras. As definições das variáveis "Tempo Espacial ($\tau$)" e "Número de Damköhler (Da)" facilitarão a abordagem de reatores em série e paralelo.

O Tempo Espacial é o tempo médio gasto para uma porção de fluido percorrer o reator desde a entrada até a saída e é dado pela equação 2.1.

$$\tau = \frac{V}{v} \qquad (2.1)$$

O Número de Damköhler é definido como:

$$Da = \frac{(-r_A)_0 V}{F_{A0}} \qquad (2.2)$$

Para reação de primeira ordem: $(-r_A)_0 = kC_{A0}$, portanto:

$$Da = \frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{kV}{\frac{F_{A0}}{C_{A0}}} = \frac{kV}{v_0} \quad \rightarrow \quad Da = k\tau \qquad (2.3)$$

Para reação de segunda ordem: $(-r_A)_0 = kC_{A0}^2$, portanto:

$$Da = \frac{kC_{A0}^2 V}{F_{A0}} = \frac{kC_{A0}V}{v_0} \quad \rightarrow \quad Da = kC_{A0}\tau \qquad (2.4)$$

Desta forma, o Número de Damköhler vai variar conforme a lei de velocidade da reação em estudo. O uso destes conceitos será visto nos itens a seguir.

## 2.2. Reatores em série

Os arranjos de reatores podem ser feitos em série, paralelo ou ambos e com diferentes números de reatores. Isto torna inviável a demonstração de todos os casos possíveis neste material de apoio. Assim, é importante que o aluno não tente decorar as fórmulas para os diferentes arranjos, mas sim, aprenda a construir tais fórmulas através das equações de balanço. Para qualquer problema de Engenharia Química, recomenda-se começar a resolução através dos seguintes passos:

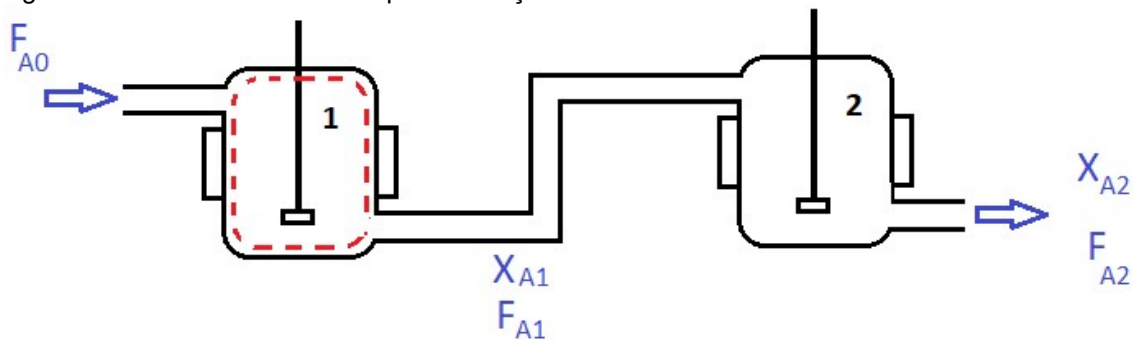
- Definir o volume de controle;

- Aplicar equações de balanço. No presente capítulo serão estudadas somente reações isotérmicas, portanto, trata-se somente do balanço molar (equação 1.29);
- Trabalhar matematicamente a equação de balanço para tornar mais fácil a resolução do problema. Se possível, integrar analiticamente a expressão para se obter uma equação algébrica.

Estes passos serão aplicados não só no estudo de arranjo de reatores mas também em todos os tópicos da ementa de Reatores Químicos.

### 2.2.1. CSTRs em série

O caso mais simples a ser estudado é o arranjo em série de 2 CSTRs. Arranjo em série significa que a corrente de saída do primeiro reator alimenta o segundo reator. Seguindo os passos supracitados, deve-se primeiro definir o volume de controle. Inicia-se estudando o primeiro reator da série, ou seja, o volume de controle escolhido é o conteúdo do primeiro reator, conforme mostrado na Figura 2.1.

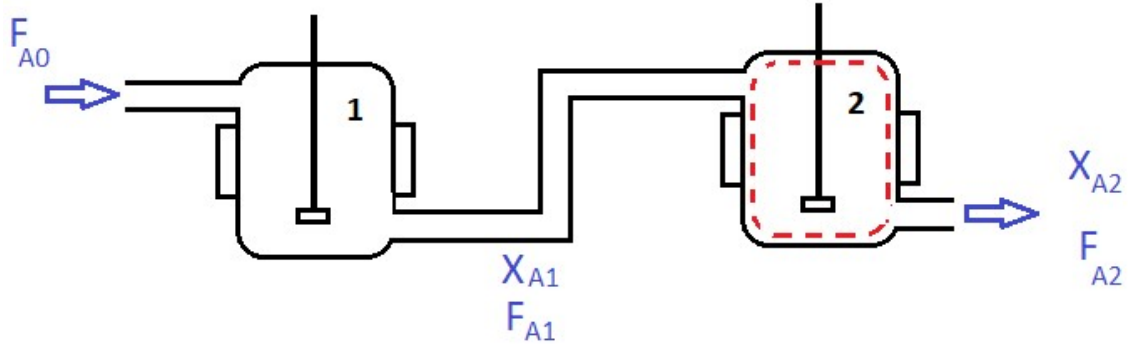
Figura 2.1 – Volume de controle para balanço molar no reator 1.

Considerando a reação A ➔ B e aplicando o balanço molar neste volume de controle obtém-se:

$$V_1 = \frac{F_{A0}X_{A1}}{(-r_A)} \qquad (2.5)$$

Sendo $V_1$ e $X_{A1}$ o volume do reator 1 e a conversão na saída do reator 1, respectivamente. Conforme definido na equação (1.5), a vazão molar de saída do reator 1 pode ser escrita como:

$$F_{A1} = F_{A0}(1 - X_{A1}) \qquad (2.6)$$

A equação (2.5) é a própria equação de projeto do CSTR definida para um único reator na aula 1. Porém, para o reator 2, não se pode aplicar esta equação de maneira análoga, pois sua alimentação não possui conversão zero! Deve-se partir do balanço molar inicial (equação 1.29) para o volume de controle mostrado na Figura 2.2, que resultará na equação (2.7).

Figura 2.2 – Volume de controle para balanço molar no reator 2.

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A1} - F_{A2} - (-r_A)V_2 \tag{2.7}$$

Sabe-se que num CSTR o acúmulo é zero e a vazão de saída, $F_{A2}$, conforme mostrado na equação (1.5), pode ser escrita como:

$$F_{A2} = F_{A0}(1 - X_{A2}) \tag{2.8}$$

Sendo que $X_{A2}$ é a conversão global de A no sistema em série, ou seja, é a fração convertida do $F_{A0}$ alimentado na entrada do sistema. Assim, a equação (2.7) fica:

$$0 = F_{A0}(1 - X_{A1}) - F_{A0}(1 - X_{A2}) - (-r_A)V_2 \tag{2.9}$$

$$V_2 = \frac{F_{A0}(X_{A2} - X_{A1})}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}\Delta X_A}{(-r_A)} \tag{2.10}$$

A equação (2.10) é, de certo modo, intuitiva, pois o reator 2 contribui com uma conversão parcial em relação a $F_{A0}$ que vai de $X_{A1}$ até $X_{A2}$.

Para 3 ou mais CSTRs em série, o raciocínio é análogo. Este estudo de muitos CSTRs em série (cascata de CSTRs) pode ser facilitado caso todos os reatores possuam o mesmo volume e trabalhem na mesma temperatura. Considerando novamente a reação A ➔ B e supondo que ela seja de primeira ordem em fase líquida, tem-se, para o primeiro reator:

$$V = \frac{F_{A0}X_{A1}}{(-r_A)} = \frac{v_0 C_{A0} X_{A1}}{k C_{A1}} \tag{2.11}$$

$$\tau = \frac{C_{A0}X_{A1}}{k C_{A0}(1 - X_{A1})} \tag{2.12}$$

$$X_{A1} = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \tag{2.13}$$

Para fase líquida:

$$C_{A1} = C_{A0}(1 - X_{A1}) = C_{A0}\left(1 - \frac{k\tau}{1 + k\tau}\right) \tag{2.14}$$

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau)} = \frac{C_{A0}}{(1 + Da)} \tag{2.15}$$

Analogamente para o reator 2:

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{(1+Da)} = \frac{C_{A0}}{(1+Da)(1+Da)} = \frac{C_{A0}}{(1+Da)^2} \quad (2.16)$$

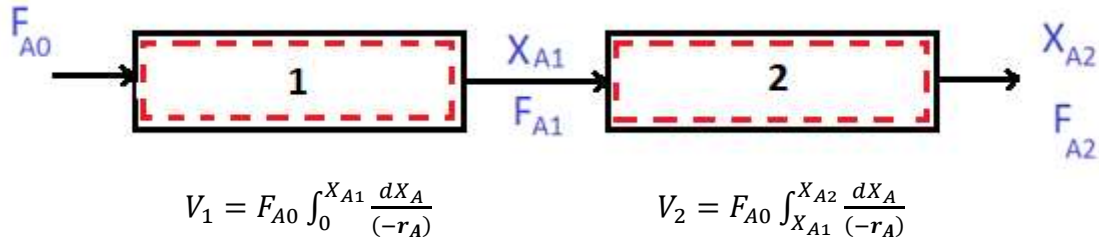
Estendendo para ‘n’ reatores:

$$C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1+Da)^n} \quad (2.17)$$

2.2.2. PFRs em série

Para PFRs em série, o raciocínio é análogo em relação aos CSTRs em série (equações 2.5 – 2.10). Porém, conforme mostrado na Tabela 1.1, as conversões de entrada e saída situam-se nos limites da integral. Assim, os volumes dos PFRs em série são calculados conforme mostrado na Figura 2.3.

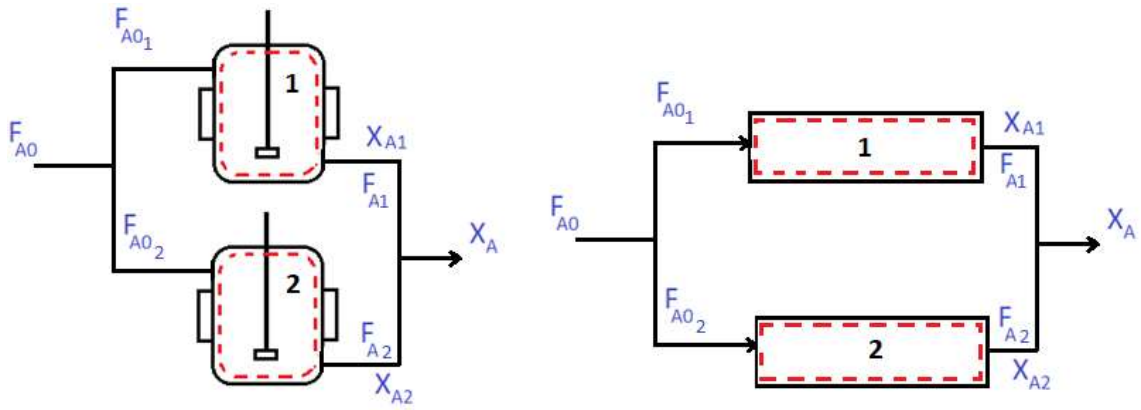
Figura 2.3 – Equações de balanço para PFRs em série.

$$V_1 = F_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad V_2 = F_{A0} \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

No caso de arranjo em série envolvendo reatores PFR e CSTR em conjunto, aplica-se o mesmo raciocínio: utilização das equações de projeto da Tabela 1.1 para o primeiro reator. Para os demais reatores da série, utiliza-se o $\Delta X_A$ (equação 2.10) para CSTRs e os limites $\int_{X_{An-1}}^{X_{An}}$ para o PFR na posição ‘n’ (Figura 2.3).

Outra abordagem possível consiste em calcular todos os reatores da série utilizando somente as equações da Tabela 1.1, como se fossem reatores individuais isolados. Porém, desta forma, a conversão de saída de um dado reator intermediário não representa a conversão global em relação a alimentação do sistema, $F_{A0}$, mas sim, a conversão referente à vazão de entrada do reator em questão. Nesta abordagem, um cálculo adicional deve ser feito para se obter a conversão global desde a entrada do sistema até o reator em questão.

## 2.3. Reatores em paralelo

No arranjo em paralelo, os volumes de controle devem ser definidos individualmente para cada reator, como mostrado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Arranjo de reatores em paralelo.

Aplicando-se o balanço para cada um dos 4 volumes de controle obtém-se, para os CSTRs:

$$V_1 = \frac{F_{A01}X_{A1}}{(-r_A)_1} \qquad V_2 = \frac{F_{A02}X_{A2}}{(-r_A)_2} \qquad (2.18)$$

E para PFRs:

$$V_1 = F_{A01}\int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad V_2 = F_{A02}\int_0^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad (2.19)$$

Em ambos os arranjos da Figura (2.4), a conversão global ($X_A$) se refere à vazão molar de entrada do sistema, ou seja, é a fração convertida de $F_{A0}$, que pode ser calculada como segue.

$$F_{A1} = F_{A01}(1 - X_{A1}) \qquad (2.20)$$

$$F_{A2} = F_{A02}(1 - X_{A2}) \qquad (2.21)$$

$$X_A = \frac{F_{A0}-F_{A1}-F_{A2}}{F_{A0}} \qquad (2.22)$$

Existem situações em que é necessário escolher entre um CSTR e um PFR para um dado processo. O gráfico de Levenspiel ilustrado na Figura 2.5 mostra a relação entre volumes dos reatores de mistura e tubular $\left(\frac{V_m}{V_t}\right)$ em função da ordem de reação (n). Se esta relação for maior do que 1, opta-se pelo reator tubular, para valores menores que 1, compensa mais utilizar o reator de mistura. Também é possível comparar volumes de reatores graficamente. Partindo-se das equações de projeto:

$$\frac{V_m}{F_{A0}} = \frac{X_A}{(-r_A)} \qquad \frac{V_t}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad (2.23)$$

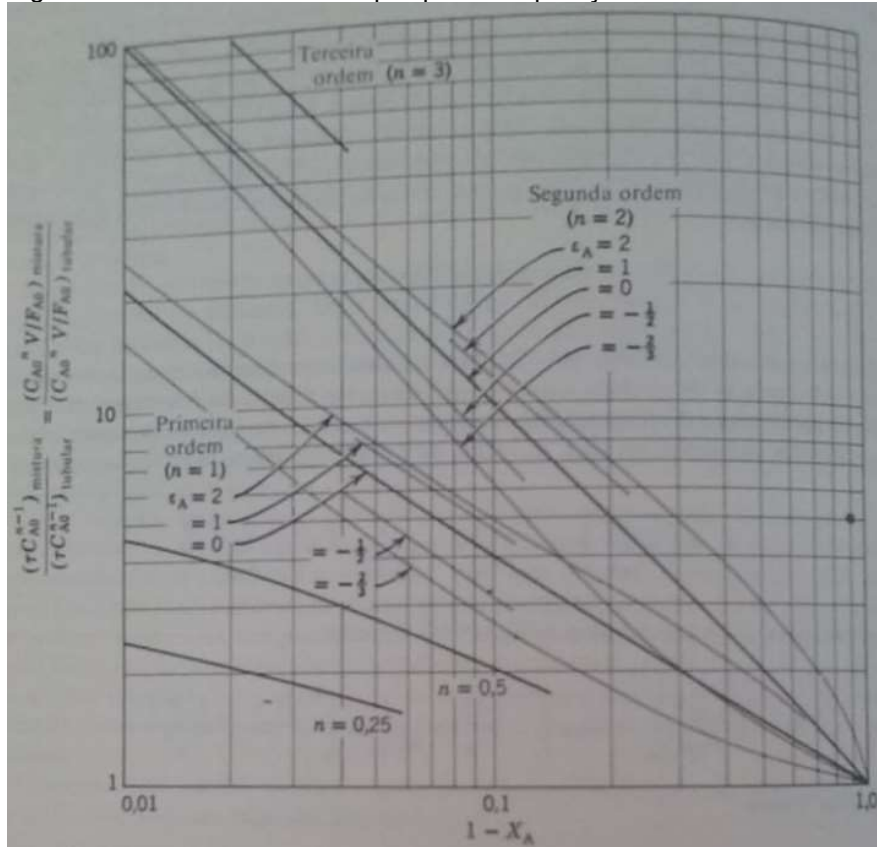
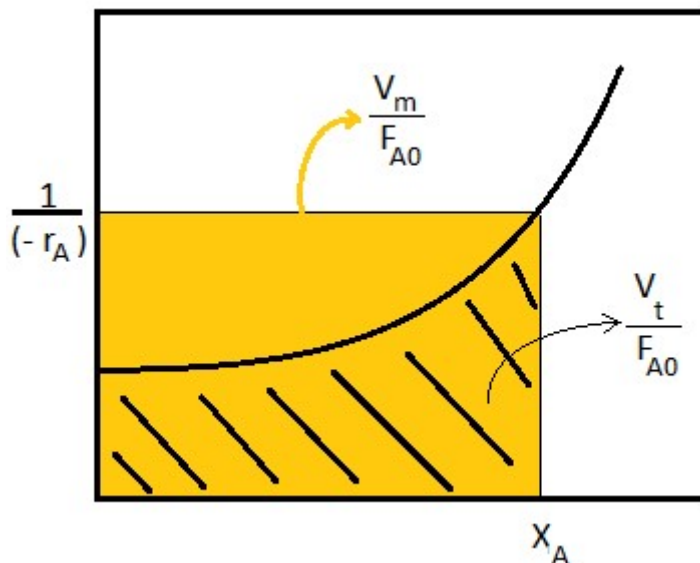
Figura 2.5 – Gráfico de Levenspiel para comparação de reatores

Pode-se traçar a curva da função $\frac{1}{(-r_A)}$ que é comum às duas equações. Uma análise geométrica mostra que $\frac{V_m}{F_{A0}}$ representa a área de um quadrado: Base $X_A$ vezes altura $\frac{1}{(-r_A)}$. E $\frac{V_t}{F_{A0}}$ é a área embaixo da curva, que representa a integral da função $\frac{1}{(-r_A)}$ em $X_A$. A Figura 2.6 mostra esta comparação.

Figura 2.6 – Comparação de reatores por cálculo de áreas.

A Figura 2.6 mostra um exemplo de reação na qual é preferível trabalhar com um PFR pois ele requer um volume menor (menor área no gráfico), diminuindo o custo fixo do projeto.

## 2.4. Exercícios resolvidos

2.4.1. Um PFR de volume $V_1$ e um CSTR de volume $V_2= 4V_1$ operam, em paralelo, a reação de primeira ordem em fase líquida A ➔ B, com Da= 1. Se 40% da alimentação, $F_{A0}$, for introduzida no PFR e os outros 60% no CSTR, qual será a conversão global de A após mistura das duas correntes de saída dos reatores?

Solução

Aplicando as equações (2.18)/(2.19) para os reatores em paralelo:

$$V_1 = F_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

$$V_1 = 0{,}4F_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{kC_A}$$

$$V_1 = 0{,}4\frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = 0{,}4\frac{v_0}{k} ln\frac{1}{(1-X_{A1})}$$

$$k\frac{V_1}{v_0} = Da = 0{,}4ln\frac{1}{(1-X_{A1})} \Rightarrow 1 = 0{,}4ln\frac{1}{(1-X_{A1})} \Rightarrow \mathbf{X_{A1} = 0,92}$$

$$V_2 = \frac{F_{A02}X_{A2}}{(-r_A)_2} \Rightarrow 4V_1 = \frac{0{,}6F_{A0}X_{A2}}{kC_{A0}(1-X_{A2})} \Rightarrow k\frac{V_2}{v_0} = Da = \frac{0{,}6X_{A2}}{4(1-X_{A2})}$$

$$1 = \frac{0{,}6X_{A2}}{4(1-X_{A2})} \Rightarrow \mathbf{X_{A2} = 0,87}$$

Utilizando-se as equações (2.20)-(2.22):

$$F_{A1} = F_{A01}(1 - X_{A1}) = 0{,}4F_{A0}(1 - 0{,}92)$$

$$F_{A2} = F_{A02}(1 - X_{A2}) = 0{,}6F_{A0}(1 - 0{,}87)$$

$$X_A = \frac{F_{A0} - 0{,}4F_{A0}(1-0{,}92) - 0{,}6F_{A0}(1-0{,}87)}{F_{A0}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{X_A = 0,89}$$

2.4.2. Reconsiderando o exercício 2.4.1, seria mais eficiente se os reatores fossem arranjados em série?

Solução

Serão analisados os dois arranjos possíveis, começando por PFR seguido de CSTR. Aplicando-se a equação de projeto do PFR:

$$V_1 = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = \frac{v_0}{k} ln\frac{1}{(1-X_{A1})}$$

$k\frac{V_1}{v_0} = Da = ln\frac{1}{(1-X_{A1})}$ ➔ $1 = ln\frac{1}{(1-X_{A1})}$ ➔ $\boldsymbol{X_{A1} = 0,63}$

Aplicando-se a equação (2.10):

$V_2 = \frac{\boldsymbol{F_{A0}}(X_{A2}-X_{A1})}{(-\boldsymbol{r_A})} = \frac{\boldsymbol{F_{A0}}(X_{A2}-\boldsymbol{0,63})}{\boldsymbol{kC_{A0}}(1-X_{A2})}$

$Da = \frac{(X_{A2}-\boldsymbol{0,63})}{(1-X_{A2})}$ ➔ $\boldsymbol{X_{A2} = 0,82}$

Para o caso de CSTR seguido de PFR, tem-se:

$V_1 = \frac{\boldsymbol{F_{A0}X_{A1}}}{(-\boldsymbol{r_A})} = \frac{\boldsymbol{F_{A0}X_{A1}}}{\boldsymbol{kC_{A0}}(1-\boldsymbol{X_{A1}})}$ ➔ $Da = \frac{\boldsymbol{X_{A1}}}{(1-\boldsymbol{X_{A1}})}$ ➔ $\boldsymbol{X_{A1} = 0,5}$

$V_2 = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}}\int_{X_{A1}}^{X_{A2}}\frac{dX_A}{(1-X_A)}$ ➔ Com o PFR como segundo reator não se pode utilizar o formulário de integrais do Apêndice A, pois o limite inferior não é zero. Neste caso deve-se recorrer às integrais indefinidas mostradas no Apêndice B. Para o presente caso, usa-se a integral B1. Como as respostas para as integrais do Apêndice B vêm sem a aplicação dos limites, estes devem ser aplicados manualmente, como segue:

$V_2 = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}}\left[\frac{1}{-1}ln(1-\boldsymbol{X_A})\right]_{\boldsymbol{X_{A1}}}^{\boldsymbol{X_{A2}}} = \frac{v_0}{k}[ln(1-\boldsymbol{X_{A1}}) - ln(1-\boldsymbol{X_{A2}})]$

$Da = [ln(1-0,5) - ln(1-\boldsymbol{X_{A2}})]$ ➔ $\boldsymbol{X_{A2} = 0,82}$

Em ambos os arranjos em série a conversão atinge 82% porém, é preferível trabalhar com o arranjo em paralelo, o qual fornece uma conversão de 89%.

# AULA 3 – REATORES COM RECICLO

A operação com reciclo pode ser efetuada em reatores tubulares, nos quais há um gradiente de concentrações ao longo do reator. Em um CSTR, o reciclo não faria qualquer efeito visto que a concentração de saída é a mesma em relação a qualquer região do tanque. PFRs com reciclo podem ser úteis quando se deseja aumentar a conversão de subprodutos tóxicos presentes na corrente de saída, em reações autocatalíticas, reações de ordem inversa e também para facilitar o controle de temperatura em reações isotérmicas. A dedução da equação de projeto de PFRs com reciclo é mostrada a seguir.

## 3.1. Razão de reciclo (R)

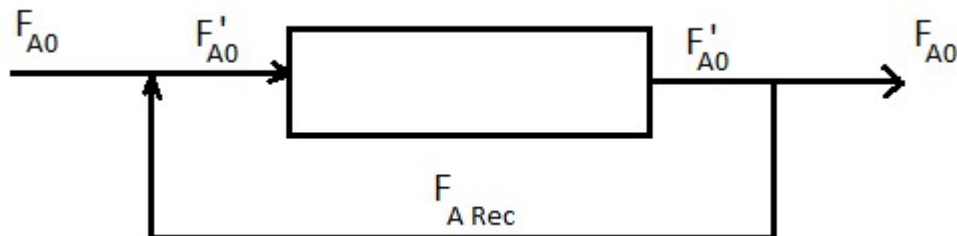
A razão de reciclo é definida como a vazão de reciclo dividida pela vazão de saída do sistema de reciclo. Esta relação é válida tanto para vazões volumétricas quanto molares, conforme mostrado na equação (3.1).

$$R = \frac{v_R}{v_f} = \frac{F_{AR}}{F_{Af}} \qquad (3.1)$$

Caso a corrente de reciclo fosse completamente fechada, a razão de reciclo seria R=0, e o reator funcionaria como um PFR comum. No outro extremo de operação, se a razão de reciclo tender a infinito, haveria uma intensa mistura devido ao reciclo e o reator se comportaria como um CSTR. Desta forma, a operação com reciclo torna-se interessante quando se necessita de um reator com características intermediárias ao PFR e CSTR. Para se iniciar o equacionamento deste tipo de reator, será analisada uma operação com reciclo sem reação química.

## 3.2. Operação sem reação química

A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática de um reator com reciclo operando um processo sem reação.

Figura 3.1 – Representação pictórica do PFR com reciclo – Processo sem reação

Aplicando-se a fórmula da razão de reciclo:

$$R = \frac{F_{ARec}}{F_{A0}} \quad \rightarrow \quad F_{ARec} = RF_{A0} \tag{3.2}$$

A vazão $F'_{A0}$ na entrada do reator corresponde à soma da corrente de reciclo (em conversão zero) com a alimentação nova, $F_{A0}$. Assim, para um processo sem reação, podem-se escrever as equações a seguir.

$$F'_{A0} = \begin{pmatrix} \text{'A' que entraria numa} \\ \text{corrente de refluxo} \\ \text{não convertida} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{'A' que entra na} \\ \text{alimentação nova} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

$$F'_{A0} = F_{ARec} + F_{A0} \tag{3.4}$$

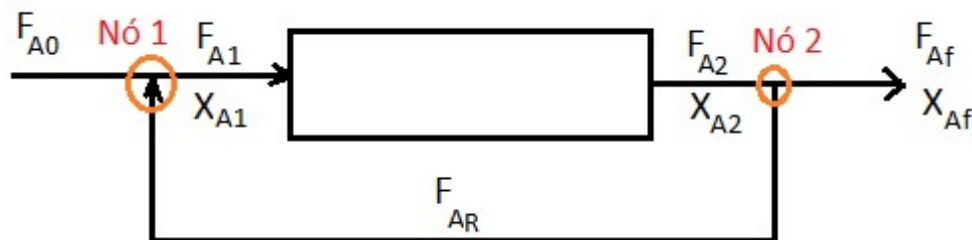
$$F'_{A0} = RF_{A0} + F_{A0} \tag{3.5}$$

$$F'_{A0} = F_{A0}(R+1) \tag{3.6}$$

Esta análise sem reação química é importante para definir a base de cálculo $F'_{A0}$ e correlacioná-la com a vazão real de entrada, $F_{A0}$. Assim, definem-se as conversões de entrada ($X_{A1}$) e saída ($X_{A2}$) do reator, as quais estão relacionadas a $F'_{A0}$. Quando for feita a análise com reação química, a vazão de entrada do reator não será mais $F'_{A0}$, pois parte deste $F'_{A0}$ já foi convertida em produtos. Desta forma, a conversão $X_{A1}$ já é maior do que zero na entrada do reator. A análise com reação é feita a seguir.

## 3.3. Operação com reação química

A Figura 3.2 mostra o esquema do reator tubular com reciclo.

Figura 3.2 - Representação pictórica do PFR com reciclo – Processo com reação

Aplicando-se a equação de projeto ao sistema mostrado na Figura 3.2, tem-se:

$$V = F'_{A0} \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \tag{3.7}$$

Apesar da vazão de alimentação de A na entrada do reator ser $F_{A1}$, observa-se na equação (3.7) que a vazão molar utilizada é $F'_{A0}$. A equação é escrita desta forma, pois, como descrito anteriormente, $X_{A1}$ e $X_{A2}$ são frações convertidas da vazão $F'_{A0}$. No entanto, a conversão de interesse no projeto do reator é a conversão de saída $X_{Af}$, que representa a fração convertida da vazão de alimentação do sistema, $F_{A0}$. Assim sendo, devem-se estabelecer as correlações: $X_{A1}= f(X_{Af})$ e $X_{A2}= f(X_{Af})$.

### 3.3.1. Deduzindo $X_{A2}= f(X_{Af})$

A conversão global $X_{Af}$ é a fração da vazão $F_{A0}$ que se converte em produtos, conforme descrito na equação (3.8).

$$X_{Af} = \frac{F_{A0}-F_{Af}}{F_{A0}} \qquad (3.8)$$

$$F_{Af} = F_{A0}(1 - X_{Af}) \qquad (3.9)$$

Sabe-se que $X_{A2}$ é a fração convertida do $F'_{A0}$ na corrente de saída do reator, onde a vazão de 'A' residual é $F_{A2}$, conforme mostrado na equação (3.10).

$$X_{A2} = \frac{F'_{A0}-F_{A2}}{F'_{A0}} \qquad (3.10)$$

Aplicando o balanço molar para 'A' no Nó 2, tem-se:

$$F_{A2} = F_{AR} + F_{Af} \qquad (3.11)$$

$$X_{A2} = \frac{F'_{A0}-F_{AR}-F_{Af}}{F'_{A0}} \qquad (3.12)$$

$$F'_{A0}(1 - X_{A2}) = F_{AR} + F_{Af} \qquad (3.13)$$

O conceito de razão de reciclo aplicado ao sistema com reação fornece a seguinte expressão:

$$F_{AR} = RF_{Af} \qquad (3.14)$$

Substituindo em (3.13):

$$F'_{A0}(1 - X_{A2}) = F_{Af}(R + 1) \qquad (3.15)$$

Substituindo (3.6) e (3.9) em (3.15), obtém-se:

$$X_{A2} = X_{Af} \qquad (3.16)$$

3.3.2. Deduzindo $X_{A1}$= f($X_{Af}$)

Sabe-se que $X_{A1}$ é a fração convertida do $F'_{A0}$ na corrente de entrada do reator, onde a vazão de 'A' é $F_{A1}$, conforme mostrado na equação (3.17).

$$X_{A1} = \frac{F'_{A0} - F_{A1}}{F'_{A0}} \qquad (3.17)$$

Aplicando o balanço molar para 'A' no Nó 1, tem-se:

$$F_{AR} + F_{A0} = F_{A1} \qquad (3.18)$$

$$X_{A1} = \frac{F'_{A0} - F_{AR} - F_{A0}}{F'_{A0}} \qquad (3.19)$$

Substituindo (3.14) em (3.19):

$$X_{A1} = \frac{F'_{A0} - RF_{Af} - F_{A0}}{F'_{A0}} \qquad (3.20)$$

Substituindo (3.6) e (3.9) em (3.20):

$$X_{A1} = \frac{F_{A0}(R+1) - RF_{A0}(1 - X_{Af}) - F_{A0}}{F_{A0}(R+1)} \qquad (3.21)$$

$$X_{A1} = \frac{R}{(R+1)} X_{Af} \qquad (3.22)$$

Substituindo (3.6), (3.16) e (3.22) em (3.7), obtém-se:

$$V = F_{A0}(R+1) \int_{\frac{R}{(R+1)}X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad (3.23)$$

Assim, tendo a vazão de alimentação do sistema, a razão de reciclo, a conversão de saída do sistema e a lei de velocidade da reação, é possível determinar o volume do PFR com reciclo.

## 3.4. Exercícios resolvidos

3.4.1. Considere que a reação em fase gasosa A ➔ B + C ocorre a 350 K e 2 atm com $(-\boldsymbol{r_A}) = 0{,}253 C_A^2 \ \frac{mol}{m^3\,s}$ e $C_A$ em $\frac{mol}{m^3}$. 'A' puro é alimentado ao reator numa taxa de 8 $\frac{mol}{s}$ e a conversão desejada é $X_A$= 0,99.

a) Determine o volume de um PFR necessário para efetuar esta operação
b) Determine o volume de um CSTR necessário para efetuar esta operação
c) Determine o volume de um PFR com reciclo com R= 0, 1, 10, 20 e 500
d) Comente sobre os volumes encontrados nos itens a, b e c.

## Solução

a) Aplicando a equação de projeto do PFR:

$$V = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{0{,}253C_A^2} = \frac{F_{A0}}{0{,}253C_{A0}^2}\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)^2}$$

Utilizando-se a integral A7:

$$V = \frac{F_{A0}}{0{,}253C_{A0}^2}\left[2\varepsilon_A(1+\varepsilon_A)ln(1-X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon_A)^2 X_A}{1-X_A}\right]$$

$$\delta = \frac{1+1-1}{1} = 1\ ;\ \varepsilon_A = y_{A0}\delta = 1x1 = 1;\ C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{2}{0{,}082x350} = 0{,}07\,\frac{mol}{L} = 70\ \frac{mol}{m^3}$$

$$V = \frac{F_{A0}}{0{,}253C_{A0}^2}\left[2\varepsilon_A(1+\varepsilon_A)ln(1-X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon_A)^2 X_A}{1-X_A}\right]$$

$$V = \frac{8}{0{,}253x70^2}\left[2x1x(1+1)ln(1-0{,}99) + 1^2x0{,}99 + \frac{(1+1)^2x0{,}99}{1-0{,}99}\right]$$

$$V = 2{,}44\ m^3$$

b) Aplicando a equação de projeto do CSTR

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{0{,}253C_A^2} = \frac{F_{A0}X_A}{0{,}253C_{A0}^2}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2}{(1-X_A)^2} = \frac{8x0{,}99}{0{,}253x7\ ^2}\frac{(1+1x0{,}99)^2}{(1-0{,}99)^2}$$

$$V = 253\ m^3$$

c) PFR com reciclo (R=0)

Com a razão de reciclo igual a zero, a solução é a mesma do item 'a' ($V = 2{,}44\ m^3$).

<u>R=1</u>

$$V = F_{A0}(R+1)\int_{\frac{R}{(R+1)}X_{Af}}^{X_{Af}}\frac{dX_A}{(-\boldsymbol{r_A})} = \frac{2F_{A0}}{0{,}253C_{A0}^2}\int_{0{,}5X_{Af}}^{X_{Af}}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)^2}$$

Utilizando a integral B10 do formulário:

$$V = \frac{2F_{A0}}{0{,}253C_{A0}^2}\left\{\frac{\mathbf{-1}}{(\mathbf{2-1})(\mathbf{-1})}\left[\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2}{(1-X_A)} - \mathbf{2}\varepsilon_A\int\frac{(1+\varepsilon_A X_A)dX_A}{(1-X_A)}\right]\right\}_{0{,}5X_{Af}}^{X_{Af}}$$

Resolvendo a integral interna a partir de B9

$$V = \frac{2F_{A0}}{0{,}253C_{A0}^2}\left\{\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2}{(1-X_A)} - \mathbf{2}\varepsilon_A\left[\frac{\varepsilon_A X_A}{\mathbf{-1}} + \frac{\mathbf{1x(-1)-1x}\varepsilon_A}{(\mathbf{-1})^{\mathbf{2}}}ln(1-X_A)\right]\right\}_{0{,}5X_{Af}}^{X_{Af}}$$

Substituindo os limites:

$$V = \frac{2F_{A0}}{0{,}253C_{A0}^2}\left\{\left\{\frac{(1+\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-X_{Af})} - 2\varepsilon_A\left[-\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-X_{Af})\right]\right\} - \left\{\frac{(1+0{,}5\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-0{,}5X_{Af})} - 2\varepsilon_A\left[-0{,}5\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-0{,}5X_{Af})\right]\right\}\right\}$$

$$V = \frac{2x8}{0,253x7\ \ ^2}\left\{\left\{\frac{(1+0,99)^2}{(1-0,99)} - 2[-0,99 - 2ln(1-0,99)]\right\} - \left\{\frac{(1+0,5x0,99)^2}{(1-0,5x0,99)} - 2[-0,5x0,99 - 2ln(1 - 0,5x0,99)]\right\}\right\}$$

$$V = 0,0129\{\{396 - 16,44\} - \{4,43 - 2[-0,495 + 4,43]\}\}$$

$$V = 4,94\ m^3$$

<u>R= 10</u>

$$V = \frac{11F_{A0}}{0,253C_{A0}^2}\left\{\left\{\frac{(1+\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-X_{Af})} - 2\varepsilon_A[-\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-X_{Af})]\right\} - \left\{\frac{(1+0,91\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-0,91X_{Af})} - 2\varepsilon_A[-0,91\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-0,91X_{Af})]\right\}\right\}$$

$$V = \frac{11x8}{0,253x70^2}\left\{\left\{\frac{(1+0,99)^2}{(1-0,99)} - 2[-0,99 - 2ln(1-0,99)]\right\} - \left\{\frac{(1+0,91x0,99)^2}{(1-0,91x0,99)} - 2[-0,91x0,99 - 2ln(1 - 0,91x0,99)]\right\}\right\}$$

$$V = 0,071\{\{396 - 16,44\} - \{36,46 - 2[-0,9009 + 4,62]\}\}$$

$$V = 24,9\ m^3$$

<u>R= 20</u>

$$V = \frac{21F_{A0}}{0,253C_{A0}^2}\left\{\left\{\frac{(1+\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-X_{Af})} - 2\varepsilon_A[-\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-X_{Af})]\right\} - \left\{\frac{(1+0,952\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-0,952X_{Af})} - 2\varepsilon_A[-0,952\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-0,952X_{Af})]\right\}\right\}$$

$$V = \frac{21x8}{0,253x70^2}\left\{\left\{\frac{(1+0,99)^2}{(1-0,99)} - 2[-0,99 - 2ln(1-0,99)]\right\} - \left\{\frac{(1+0,952x\ \ ,99)^2}{(1-0,952x0,99)} - 2[-0,952x0,99 - 2ln(1 - 0,952x0,99)]\right\}\right\}$$

$$V = 0,135\{\{396 - 16,44\} - \{65,56 - 2[-0,942 + 5,71]\}\}$$

$$V = 43,7\ m^3$$

<u>R= 500</u>

$$V = \frac{501F_{A0}}{0,253C_{A0}^2}\left\{\left\{\frac{(1+\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-X_{Af})} - 2\varepsilon_A[-\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-X_{Af})]\right\} - \left\{\frac{(1+0,998\varepsilon_A X_{Af})^2}{(1-0,998X_{Af})} - 2\varepsilon_A[-0,998\varepsilon_A X_{Af} - (1+\varepsilon_A)ln(1-0,998X_{Af})]\right\}\right\}$$

$$V = \frac{501}{0,253x70^2}\left\{\left\{\frac{(1+0,99)^2}{(1-0,99)} - 2[-0,99 - 2ln(1-0,99)]\right\} - \left\{\frac{(1+0,998x0,99)^2}{(1-0,998x0,99)} - 2[-0,998x0,99 - 2ln(1-0,998x0,99)]\right\}\right\}$$

$$V = 3,23\{\{396 - 16,44\} - \{330 - 2[-0,988 + 8,85]\}\}$$

$$V = 211\ m^3$$

d) Conclui-se que a aquisição mais econômica seria um PFR sem reciclo, pois requer um volume menor (2,44 m³). À medida que se aumenta a razão de reciclo, o volume necessário também aumenta, tendendo ao volume do CSTR (253 m³).

3.4.2. A taxa da reação em fase líquida A ➔ B + C é dada por $(-\boldsymbol{r_A}) = kC_AC_B$. Um CSTR de 50 L foi utilizado para estudar esta reação e obteve-se uma conversão de 75% com alimentação $C_{A0} \gg C_{B0}$. Um PFR com reciclo a ser operado com vazão volumétrica (v'$_0$) 100 vezes maior que a do CSTR e as demais condições constantes deverá ser projetado.
a) Qual é o volume necessário para o PFR atingir a mesma conversão do CSTR, operando com razão de reciclo R=2?
b) Qual é o valor ótimo da razão de reciclo para se obter o menor volume para o PFR? Qual é o valor deste volume?

Solução

a) Partindo da equação de projeto do CSTR, obtém-se:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{v_0C_{A0}X_A}{kC_AC_B} = \frac{v_0C_{A0}X_A}{kC_{A0}^2(1-X_A)(\theta_B+X_A)}$$

$$\frac{v_0}{kC_{A0}} = \frac{V(1-X_A)(\theta_B+X_A)}{X_A} = \frac{50(1-0,75)(0+0,75)}{0,75} = 12,5\ L$$

Para o PFR com razão de reciclo igual a 2:

$$V = 3F_{A0}\int_{\frac{2}{3}X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_AC_B} = \frac{3v'_0C_{A0}}{kC_{A0}^2}\int_{\frac{2}{3}X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta_B+X_A)}$$

Utilizando a integral B6:

$$V = \frac{3v'_0C_{A0}}{kC_{A0}^2}\left[\frac{\mathbf{1}}{1x1+1x\theta_B} ln\left(\frac{\theta_B+X_A}{1-X_A}\right)\right]_{\frac{2}{3}X_{Af}}^{X_{Af}}$$

$$V = \frac{3x100xv_0}{kC_{A0}}\left[\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B} ln\left(\frac{\theta_B+X_{Af}}{1-X_{Af}}\right) - \frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B} ln\left(\frac{\theta_B+\frac{2}{3}X_{Af}}{1-\frac{2}{3}X_{Af}}\right)\right]$$

$$V = 3x100x12,5\left[\frac{\mathbf{1}}{1+0} ln\left(\frac{0+0,75}{1-0,75}\right) - \frac{\mathbf{1}}{1+0} ln\left(\frac{0+\frac{2}{3}x0,75}{1-\frac{2}{3}x0,75}\right)\right]$$

$$V = 4129\ L$$

b) Reproduzindo a dedução do item (a) para um R genérico, tem-se:

$$V = \frac{(R+1)x100xv_0}{kC_{A0}}\left[\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+X_{Af}}{1-X_{Af}}\right)-\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+\frac{R}{R+1}X_{Af}}{1-\frac{R}{R+1}X_{Af}}\right)\right]$$

Rearranjando em função de R:

$$V = \frac{Rx100x\ {}_0}{kC_{A0}}\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+X_{Af}}{1-X_{Af}}\right)+\frac{1x100xv_0}{kC_{A0}}\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+X_{Af}}{1-X_{Af}}\right)-\frac{Rx100x\ {}_0}{kC_{A0}}\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+\frac{R}{R+1}X_{Af}}{1-\frac{R}{R+1}X_{Af}}\right)-$$
$$\frac{1x100xv_0}{kC_{A0}}\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+\frac{R}{R+1}X_{Af}}{1-\frac{R}{R+1}X_{Af}}\right)$$

Derivando e igualando a zero:

$$\frac{dV}{dR} = \frac{100xv_0}{kC_{A0}}\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+X_{Af}}{1-X_{Af}}\right)-\frac{100xv_0}{kC_{A0}}\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\left[\ln\left(\frac{\theta_B\mathbf{R}+\theta_B+X_{Af}R}{R+1-RX_{Af}}\right)-\frac{(\theta_B+1)X_{Af}R}{\left((X_{Af}-\mathbf{1})\mathbf{R}-\mathbf{1}\right)(\theta_B\mathbf{R}+\theta_B+X_{Af}R)}\right]-$$
$$\frac{1x100xv_0}{kC_{A0}}\frac{\mathbf{1}}{1+\theta_B}\left[-\frac{(\theta_B+1)X_{Af}}{\left((X_{Af}-\mathbf{1})\mathbf{R}-\mathbf{1}\right)(\theta_B\mathbf{R}+\theta_B+X_{Af}R)}\right]=\mathbf{0}$$

Por tentativas:

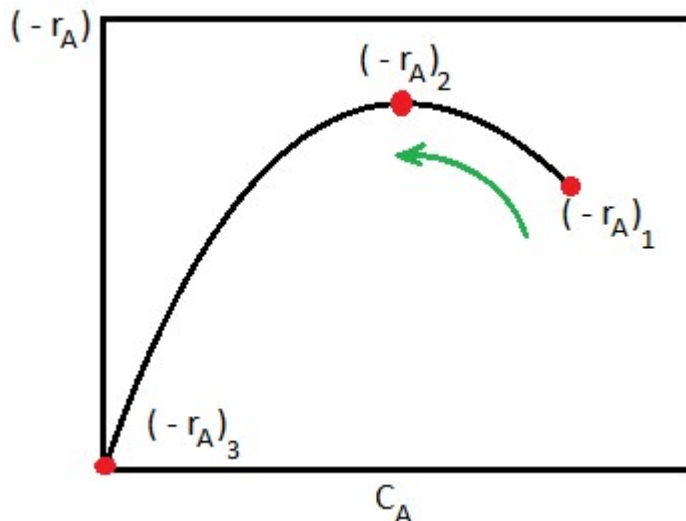
$R = 1{,}213$

# AULA 4 – REAÇÕES AUTOCATALÍTICAS

Reações autocatalíticas são aquelas em que o produto formado contribui no aumento da velocidade da reação. Reações bioquímicas envolvendo multiplicação de células constituem um exemplo de reação autocatalítica. As células consomem o substrato para gerar o produto desejado e ao mesmo tempo se multiplicam, aumentando a taxa de consumo do substrato. Considere a reação:

$$A + B \rightarrow 2B \quad (4.1)$$

À medida que o reagente A vai sendo consumido, o componente B é produzido. Como 'B' também participa como reagente, a reação se acelera, passando da taxa inicial, $(-r_A)_1$, para uma velocidade maior, $(-r_A)_2$, conforme mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Variação de velocidade numa reação autocatalítica.

No entanto, sabe-se que a concentração de A também influencia na velocidade da reação, de acordo com a Lei da Ação das Massas:

$$(-r_A) = kC_AC_B \quad (4.2)$$

Assim sendo, a velocidade de reação atinge um ponto de máximo e começa a diminuir à medida que a concentração de A ($C_A$) tende a zero, conforme observado na Figura 4.1.

Levando em conta este perfil de velocidades, a escolha do reator adequado para se trabalhar com uma reação autocatalítica pode ser feita através de uma análise gráfica, conforme mostrado nas Figuras 4.2 – 4.4. As áreas destacadas se referem às equações de projeto do CSTR e do PFR:

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{A0}} = \frac{X_A}{(-r_A)}; \quad \frac{V_{PFR}}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (4.3)$$

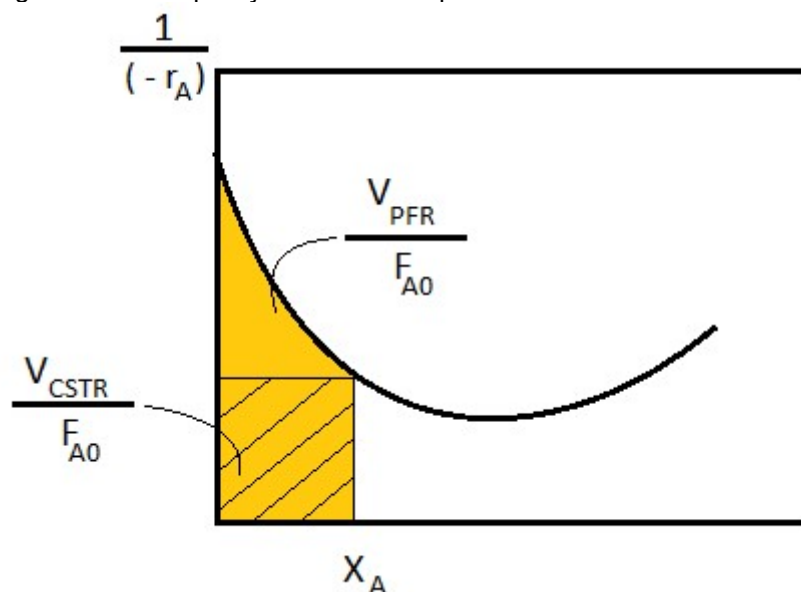
Figura 4.2 - Comparação de reatores para baixas conversões.

Observa-se na Figura 4.2 que, para baixas conversões, o volume do CSTR necessário para efetuar a operação é menor do que o volume do PFR, considerando o mesmo $F_{A0}$ para os dois reatores. Para altas conversões, a situação se inverte, conforme mostrado na Figura 4.3.

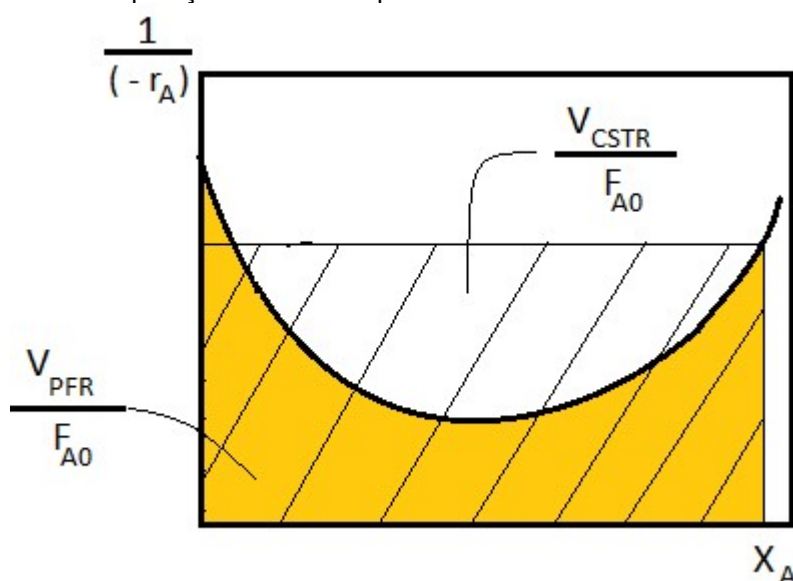
Figura 4.3 - Comparação de reatores para altas conversões.

A Figura 4.3 mostra que o PFR é preferível quando se opera reações autocatalíticas até altas conversões. Porém, em um determinada conversão intermediária, ambos os reatores necessitam do mesmo volume para operar a reação. A Figura 4.4 mostra uma dada conversão da reação autocatalítica em que os volumes necessários para reator CSTR e PFR são iguais, os quais são proporcionais às áreas hachuradas no gráfico.

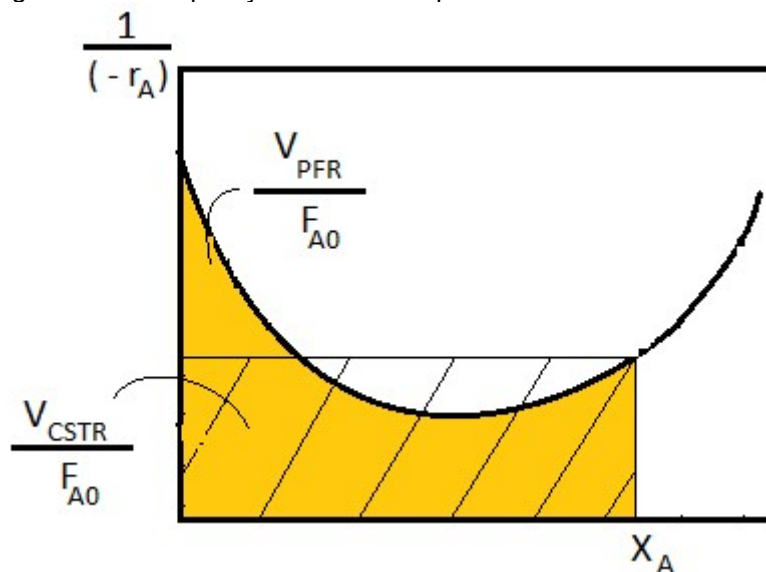
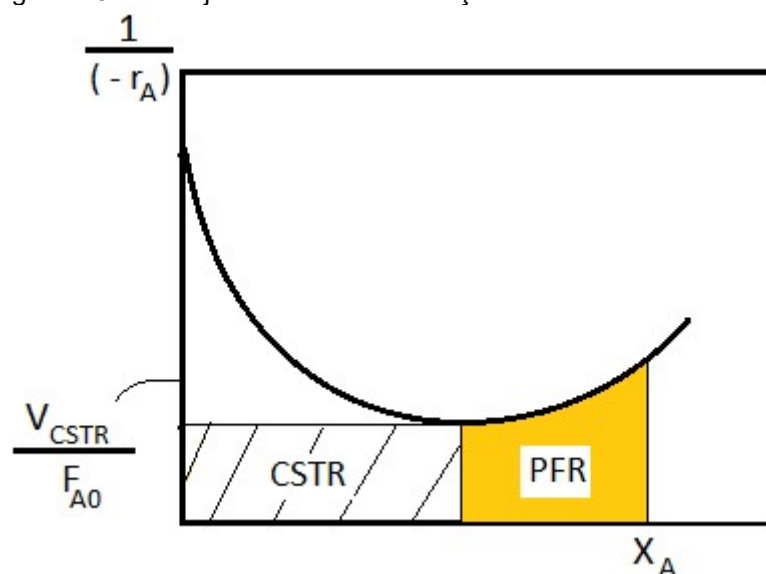
Figura 4.4 - Comparação de reatores para conversão intermediária.

Ao se trabalhar com arranjo de reatores para processar uma reação autocatalítica, recorre-se à análise gráfica para se escolher o melhor arranjo. A Figura 4.5 mostra a alternativa mais interessante em termos de volume.

Figura 4.5 – Arranjo de reatores em reações autocatalíticas

Observa-se que, no trecho inicial da reação, compensa mais trabalhar com CSTR, enquanto que, no trecho final, o PFR é mais adequado. Esta configuração fornece o menor volume total, que representa uma economia no custo fixo do processo.

Como o produto influencia na velocidade da reação autocatalítica, o reator com reciclo passa a ser uma boa opção. Na saída do reator, há uma quantidade considerável de produtos, o que sugere que o reciclo aumentaria a velocidade da reação autocatalítica. Portanto a operação com reciclo deve ser considerada para esse tipo de reação através da otimização da razão de reciclo.

## 4.1. Exercícios Resolvidos

4.1.1. A reação em fase líquida A ➔ B + C possui taxa $(-r_A) = kC_AC_B$. Determine o volume de um PFR para atingir uma conversão $X_A$= 0,5. Dados: $C_{A0}$= 0,9 $\frac{mol}{m^3}$; $C_{B0}$= 0,1 $\frac{mol}{m^3}$; k= 3,3 $\frac{m^3}{mol\ min}$; $v_0$= 2 $\frac{m^3}{min}$.

Solução

Aplicando a equação de projeto do PFR:

$$V = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}}{k}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{C_AC_B} = \frac{C_{A0}v_0}{kC_{A0}^2}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta_B+X_A)}$$

Utilizando a integral B6:

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}}\left\{\frac{1}{1x1-(-1)x\theta_B}ln\left[\frac{(\theta_B+X_A)}{(1-X_A)}\right]\right\}_0^{X_A}$$

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}}\frac{1}{(1+\theta_B)}\left\{ln\left[\frac{(\theta_B+X_A)}{(1-X_A)}\right] - ln[\theta_B]\right\}$$

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{0{,}1}{0{,}9} = 0{,}11$$

$$V = \frac{2}{3{,}3x0{,}9}\frac{1}{(1+0{,}11)}\left\{ln\left[\frac{(0{,}11+0{,}5)}{(1-0{,}5)}\right] - ln[0{,}11]\right\}$$

$$V = 1{,}46\,m^3$$

4.1.2. Calcule o volume de um CSTR para operar nas mesmas condições do exercício 4.1.1.

Aplicando a equação de projeto do CSTR:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0}v_0X_A}{kC_{A0}^2(1-X_A)(\theta_B+X_A)}$$

$$V = \frac{v_0X_A}{kC_{A0}(1-X_A)(\theta_B+X_A)} = \frac{2x0{,}5}{3{,}3x0{,}9x(1-0{,}5)(0{,}11+0{,}5)}$$

$$V = 1{,}104\,m^3$$

4.1.3. Verifica-se que, nas condições de reação dos exercícios 4.1.1 e 4.1.2, a conversão de 50% é muito baixa para se trabalhar com PFR, ou seja, é uma situação que se enquadra no gráfico da Figura 4.2. A partir de qual conversão o PFR passaria a compensar mais do que o CSTR neste processo?

Solução

A resolução deste problema consiste em encontrar o ponto onde os dois reatores são equivalentes em termos de volume (Figura 4.4). Para isto, igualam-se os volumes dos dois reatores, obtendo-se a equação a seguir.

$$F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)}$$

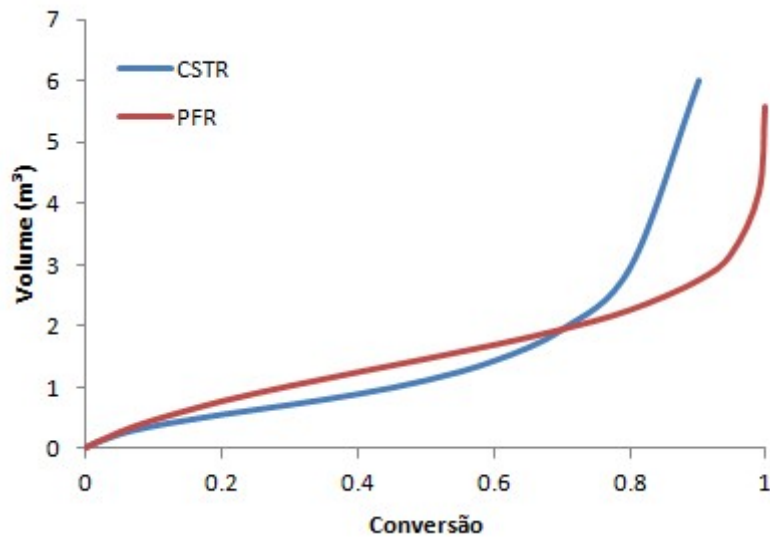
Conforme deduzido nos exercícios anteriores:

$$\frac{v_0}{kC_{A0}}\frac{1}{(1+\theta_B)}\left\{ln\left[\frac{(\theta_B+X_A)}{(1-X_A)}\right]-ln[\theta_B]\right\}=\frac{v_0X_A}{kC_{A0}(1-X_A)(\theta_B+X_A)}$$

$$\frac{1}{(1+0{,}11)}\left\{ln\left[\frac{(0{,}11+X_A)}{(1-X_A)}\right]-ln[0{,}11]\right\}=\frac{X_A}{(1-X_A)(0{,}11+X_A)}$$

Obtém-se $X_A$ pelo método iterativo:

$X_A = 0{,}7$

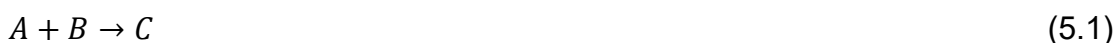
Pode se concluir que, para conversões acima de 70%, o PFR é mais indicado para este processo, pois requer menor volume útil.

# AULA 5 – REAÇÕES MÚLTIPLAS I: NOÇÕES GERAIS

Em processos químicos, raramente uma reação química ocorre isoladamente no reator. Na maioria dos processos há mais de uma reação ocorrendo simultaneamente, seja devido a impurezas na alimentação dos reagentes, alta reatividade de algum produto da reação principal, dentre outras possibilidades. Quando alguma reação indesejada ocorre em proporção considerável no processo produtivo, devem-se estudar as formas de reduzir a incidência de tal reação com base em conceitos de reações múltiplas. Este capítulo apresenta os principais fundamentos das reações múltiplas e as formas de otimizar o processo de produção do componente de interesse.

## 5.1. Tipos de reações múltiplas

Dentre os tipos de reações múltiplas destacam-se as reações paralelas, em série, complexas e independentes. As reações paralelas são aquelas que ocorrem a partir de um mesmo reagente ou conjunto de reagentes, conforme mostrado a seguir.

$$A + B \rightarrow C \tag{5.1}$$

$$A + B \rightarrow D + E \tag{5.2}$$

A reação entre o etileno e o gás oxigênio pode tomar dois caminhos diferentes, constituindo um exemplo de reações paralelas. O produto desta reação pode ser o óxido de etileno, que possui aplicações como esterilizante e intermediário químico em outros processos. Mas a reação também pode tomar um caminho indesejado que consiste na decomposição do óxido de etileno em óxidos de carbono e água.

Em reações em série, o produto formado em uma reação participa como reagente numa segunda reação e assim consecutivamente.

$$A + B \rightarrow C \tag{5.3}$$

$$C \rightarrow D + E \tag{5.4}$$

A reação entre o óxido de etileno e amônia forma etanolamina. Esta, por sua vez, ao reagir com a amônia forma dietanolamina (DEA). A DEA também pode reagir com amônia para formar trietanolamina (TEA). Este processo é um exemplo de reações em série. Tanto a DEA quanto a TEA são de interesse comercial e entram na composição de shampoos, cosméticos e produtos de limpeza. As reações complexas contemplam a ocorrência de reações em série e paralelo simultaneamente no reator. Um exemplo deste tipo de reação é a produção de butadieno a partir do etanol. O etanol pode se decompor através de duas reações diferentes (paralelas). Na sequência, os produtos destas reações reagem para formar o butadieno, que é o monômero utilizado na produção de borracha sintética. As reações deste processo estão ilustradas em (5.5) – (5.7).

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \quad (5.5)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2 \quad (5.6)$$

$$C_2H_4 + CH_3CHO \rightarrow C_4H_6 + H_2O \quad (5.7)$$

Em reações independentes, nenhum componente participa em mais que uma reação, conforme mostrado a seguir.

$$A + B \rightarrow C \quad (5.8)$$

$$D + E \rightarrow F + G \quad (5.9)$$

Apesar de também contemplar outros tipos de reação, o processo de craqueamento do óleo cru para formar gasolina envolve diversas reações independentes.

## 5.2. Reações desejadas e indesejadas

O objetivo do estudo das reações múltiplas é maximizar a geração de produto desejado e minimizar a quantidade de produto indesejado produzida no processo. Será utilizada a letra ‘D’ para simbolizar o produto desejado e a letra ‘U’ (do inglês: undesired) para simbolizar o produto indesejado. Um caso simples de reações paralelas é mostrado a seguir.

$$A \overset{k_D}{\rightarrow} D \quad (5.10)$$

$$A \overset{k_U}{\rightarrow} U \quad (5.11)$$

Verifica-se que o reagente ‘A’ pode ser consumido para produzir tanto ‘D’ quanto ‘U’. Assim, deve-se estudar uma forma de reduzir a velocidade da reação (5.11) e aumentar a taxa da reação (5.10).

Em reações consecutivas (ou em série), o produto desejado formado em uma reação pode atuar como reagente numa reação indesejada, conforme mostrado a seguir.

$$A \overset{k_D}{\rightarrow} D \quad (5.12)$$

$$D \overset{k_U}{\rightarrow} U \quad (5.13)$$

Novamente tem-se uma situação na qual a taxa de uma reação deve ser aumentada (5.12) e a da outra deve ser reduzida (5.13). Indicadores que irão quantificar a incidência de tais reações são o rendimento e a seletividade, os quais serão definidos a seguir.

5.2.1. Rendimento

O rendimento é uma relação entre um determinado produto e o(s) reagente(s). O Rendimento instantâneo se refere à relação entre as taxas destes componentes conforme mostrado em (5.14).

$$Y_D = \frac{r_D}{(-r_A)} \quad (5.14)$$

O rendimento global relaciona a quantidade produzida de um dado produto com a quantidade consumida do reagente. Num sistema contínuo esta relação é feita entre vazões molares.

$$\widetilde{Y_D} = \frac{N_D}{N_{A0} - N_A} \quad \text{(Batelada)} \quad (5.15)$$

$$\widetilde{Y_D} = \frac{F_D}{F_{A0} - F_A} \quad \text{(Sistema contínuo)} \quad (5.16)$$

Vale ressaltar que a conversão do reagente, num sistema de reações múltiplas, não fornece informações sobre a produção, visto que um mesmo reagente pode tomar caminhos reacionais diferentes e formar diferentes produtos. As equações (1.2) – (1.4) e (1.6) – (1.8) não são mais válidas quando se tratam de reações múltiplas.

5.2.2. Seletividade

A seletividade relaciona produtos desejados e indesejados. Define-se a seletividade instantânea do produto desejado em relação ao indesejado como:

$$S_{\frac{D}{U}} = \frac{r_D}{r_U} \quad (5.17)$$

E a seletividade global é definida como:

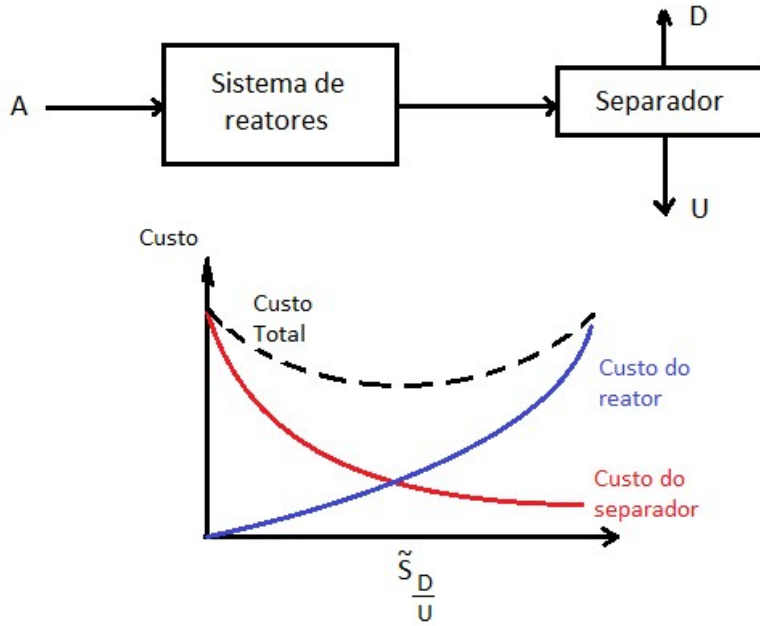
$$\widetilde{S_{\frac{D}{U}}} = \frac{N_D}{N_U} \quad \text{(Batelada)} \quad (5.18)$$

$$\widetilde{S_{\frac{D}{U}}} = \frac{F_D}{F_U} \quad \text{(Sistema contínuo)} \quad (5.19)$$

De forma análoga ao rendimento, deve-se operar o processo de forma a maximizar a seletividade do produto desejado em relação ao indesejado.

O estudo do processo envolvendo reações múltiplas não se limita ao reator químico. É necessário também dimensionar o equipamento que irá separar o produto de interesse dos resíduos indesejados. Quanto mais sofisticado for o reator, maior é a pureza do produto final, reduzindo os custos de separação. Reatores mais simples podem fornecer baixo rendimento para o produto desejado, o que aumentaria o custo de separação. Portanto, a análise

econômica é fundamental para se encontrar o ponto ótimo de operação do sistema reator-separador, conforme mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Esboço do estudo econômico do sistema reator-separador.

Num CSTR onde ocorrem as reações paralelas: $A \overset{k_D}{\rightarrow} D$ e $A \overset{k_U}{\rightarrow} U$, o balanço molar para o componente 'D' pode ser escrito como segue.

$$0 = 0 - F_D + r_D V \tag{5.20}$$

$$F_D = r_D V \tag{5.21}$$

Analogamente para 'U':

$$F_U = r_U V \tag{5.22}$$

Substituindo (5.21) e (5.22) em (5.19), obtém-se:

$$\widetilde{S_{\frac{D}{U}}} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{r_D V}{r_U V} = \frac{r_D}{r_U} = S_{\frac{D}{U}} \tag{5.23}$$

Assim, num CSTR, a seletividade global e a instantânea são iguais. O mesmo raciocínio é valido para o rendimento, ou seja, num CSTR a relação (5.24) também é válida.

$$\widetilde{Y_D} = Y_D \tag{5.24}$$

5.2.3. Reações paralelas com 1 reagente

Considerando as reações paralelas (5.10) e (5.11), podem-se escrever as equações de velocidade, como segue.

$$(r_D) = k_D C_A^{\alpha_1} \quad (5.25)$$

$$(r_U) = k_U C_A^{\alpha_2} \quad (5.26)$$

Como em ambas as reações 1 mol de reagente forma 1 mol de produto (estequiometria 1:1), a taxa total de 'A' consumido é a soma das taxas de 'D' e 'U' produzidos, como mostrado em (5.27).

$$(-r_A) = (r_D) + (r_U) \quad (5.27)$$

$$(-r_A) = k_D C_A^{\alpha_1} + k_U C_A^{\alpha_2} \quad (5.28)$$

Assim, a seletividade de 'D' em relação a 'U' pode ser escrita como:

$$S_{\frac{D}{U}} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D C_A^{\alpha_1}}{k_U C_A^{\alpha_2}} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (5.29)$$

Deseja-se maximizar a seletividade do produto desejado (D) em relação ao indesejado (U). Dependendo das ordens de reação ($\alpha_1$ *e* $\alpha_2$), pode ser interessante aumentar ou diminuir a concentração de 'A', como mostrado nos casos 1 e 2.

- <u>CASO 1: $\alpha_1 > \alpha_2$</u>
  Quando $\alpha_1 > \alpha_2$, a seletividade $S_{\frac{D}{U}}$ aumenta com o aumento de $C_A$. Neste caso vale a pena trabalhar com pressões altas, sem inertes ou diluentes e também com reatores batelada e PFR, pois o CSTR trabalha com baixas concentrações de reagente.

- <u>CASO 2: $\alpha_1 < \alpha_2$</u>
  Se $\alpha_1 < \alpha_2$, a seletividade $S_{\frac{D}{U}}$ aumenta com a diminuição de $C_A$. Neste caso é preferível trabalhar com pressões baixas, acrescentar inertes ou diluentes e utilizar CSTR ou PFR com reciclos, os quais operam com baixas concentrações de reagentes.

A equação de Arrhenius pode ser escrita para estas reações da seguinte forma:

$$k_D = A_D exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (5.30)$$

$$k_U = A_U exp\left(-\frac{E_U}{RT}\right) \quad (5.31)$$

Substituindo em (5.29):

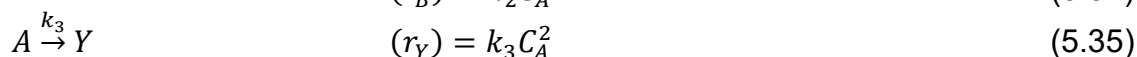
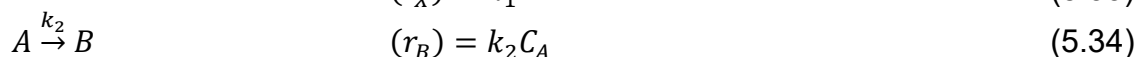
$$S_{\frac{D}{U}} = \frac{A_D}{A_U} \frac{1}{exp\left(\frac{E_D - E_U}{RT}\right)} \frac{C_A^{\alpha_1}}{C_A^{\alpha_2}} \quad (5.32)$$

A equação (5.32) indica que a temperatura influencia na seletividade dependendo das energias de ativação ($E_D \; e \; E_U$). Desta forma, o processo pode ser otimizado aumentando ou diminuindo a temperatura de reação conforme listado nos casos 3 e 4.

- CASO 3: $E_D > E_U$
  Quando $E_D > E_U$, a seletividade $S_{\frac{D}{U}}$ aumenta com o aumento da temperatura, ou seja, compensa trabalhar com temperaturas de reação elevadas.

- CASO 4: $E_D < E_U$
  Quando $E_D < E_U$, a seletividade $S_{\frac{D}{U}}$ aumenta com a diminuição da temperatura, ou seja, compensa trabalhar com temperaturas de reação mais baixas.

Um exemplo clássico de reações paralelas são as reações de Trambouze, as quais estão relacionadas a seguir.

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} X \qquad (r_X) = k_1 \tag{5.33}$$
$$A \overset{k_2}{\rightarrow} B \qquad (r_B) = k_2 C_A \tag{5.34}$$
$$A \overset{k_3}{\rightarrow} Y \qquad (r_Y) = k_3 C_A^2 \tag{5.35}$$

Considerando que o produto 'B' é desejado e 'X' e 'Y' são indesejados, a seletividade de B em relação a X e Y pode ser escrita como:

$$S_{\frac{B}{XY}} = \frac{r_B}{r_X + r_Y} \frac{k_2 C_A}{k_1 + k_3 C_A^2} \tag{5.36}$$

A concentração de 'A' que corresponde à seletividade ótima ($C_A^*$) pode ser encontrada derivando-se a equação (5.36) e igualando-a a zero, como segue.

$$\frac{dS_{\frac{B}{XY}}}{dC_A} = k_3 C_A^* \left[ -\frac{2k_3 C_A^*}{k_1 + k_3 {C_A^*}^2} \right] + \frac{k_2}{k_1 + k_3 {C_A^*}^2} = 0 \tag{5.37}$$

$$C_A^* = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} \tag{5.38}$$

### 5.2.4. Reações paralelas com 2 reagentes

A análise feita no item 5.2.3 pode ser repetida para reações com dois reagentes (A e B) como segue.

$$A + B \overset{k_1}{\rightarrow} D \tag{5.39}$$

$$A + B \overset{k_2}{\rightarrow} U \tag{5.40}$$

$$(r_D) = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1} \tag{5.41}$$

$$(r_U) = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2} \tag{5.42}$$

$$S_{\frac{D}{U}} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} C_B^{\beta_1 - \beta_2} \tag{5.43}$$

- CASO 1: $\alpha_1 > \alpha_2$ e $\beta_1 > \beta_2$
  Neste caso a seletividade $S_{\frac{D}{U}}$ será maior para valores altos de $C_A$ e $C_B$. Deve-se dar preferência aos reatores Batelada e PFR, que operam com altas concentrações.

- CASO 2: $\alpha_1 > \alpha_2$ e $\beta_1 < \beta_2$
  Neste caso a seletividade $S_{\frac{D}{U}}$ será maior para valores altos de $C_A$ e valores baixos de $C_B$. Uma sugestão seria trabalhar com um reator semi-contínuo com uma grande quantidade de ‘A’ dentro do reator no início e alimentação contínua de ‘B’ em uma taxa lenta. Outra opção seria trabalhar com um reator tubular com alimentação de ‘A’ na entrada e ‘B’ distribuído em entradas laterais ao longo do tubo, de forma que sua concentração se mantenha baixa na reação.

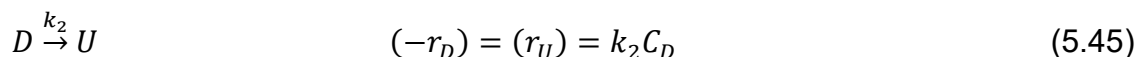
- CASO 3: $\alpha_1 < \alpha_2$ e $\beta_1 > \beta_2$
  Trata-se da mesma situação do CASO 2 mas com os reagentes trocados.

- CASO 4: $\alpha_1 < \alpha_2$ e $\beta_1 < \beta_2$
  Neste caso a seletividade $S_{\frac{D}{U}}$ será maior para valores baixos de $C_A$ e $C_B$. O CSTR é o reator mais adequado para este caso, pois opera com baixas concentrações de todos os reagentes.

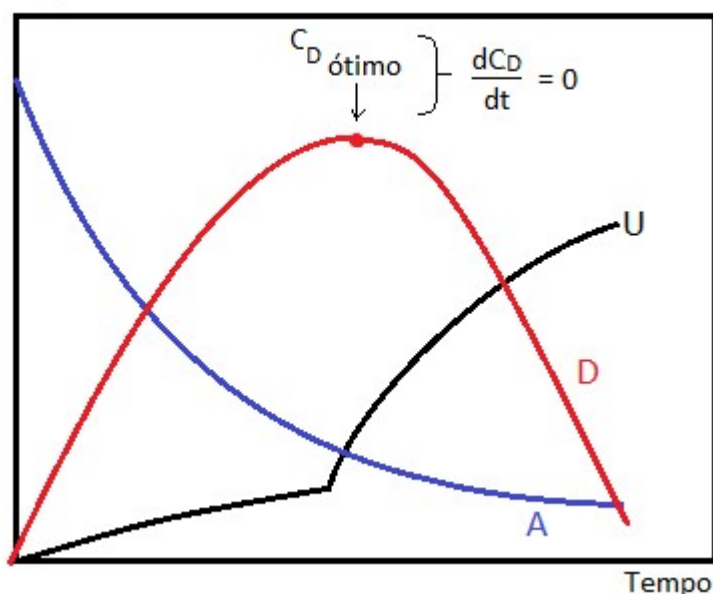
### 5.2.5. Reações em série

Na análise de reações em série o raciocínio não é análogo ao desenvolvido para as reações paralelas. Pode ocorrer de o produto desejado ser reagente numa reação consecutiva que vai gerar um produto indesejado, conforme mostrado a seguir.

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} D \qquad (-r_A) = k_1 C_A \tag{5.44}$$

$$D \overset{k_2}{\rightarrow} U \qquad (-r_D) = (r_U) = k_2 C_D \tag{5.45}$$

Neste tipo de sistema objetiva-se operar na condição que produzirá a maior quantidade de ‘D’ possível, ou seja, na condição ótima. Esta condição pode ser

encontrada derivando-se a concentração de ‘D’ em relação ao tempo de reação, como mostrado na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Curvas de concentração para reações em série.

Neste exemplo observa-se um decréscimo na concentração de ‘A’, que atua apenas como reagente. Já o ‘D’ é produto em uma das reações e reagente em outra. Sua concentração aumenta à medida que ele é produzido, até chegar a um ponto que sua velocidade de consumo (equação 5.45) passa a ter uma taxa elevada, causando decréscimo em $C_D$. Isto gera um ponto de máximo para o produto desejado, que corresponde à concentração ideal de operação (ou ao tempo de reação, no caso de reator batelada). A concentração do produto ‘U’ se eleva lentamente no início devido à baixa taxa de consumo de ‘D’, que por sua vez, é consequência da baixa concentração de ‘D’. Nas proximidades do ponto de máxima concentração de ‘D’, seu consumo passa a ocorrer numa taxa mais elevada, aumentando também a produção de ‘U’, conforme observado na Figura 5.2.

## 5.3. Exercícios resolvidos

5.3.1. As reações em fase líquida, irreversíveis, $A \rightarrow B$ e $2B \rightarrow C$ estão ocorrendo em um CSTR ideal a uma temperatura de 150°C. O volume do reator é igual a 1000 L. A vazão volumétrica sendo alimentada no CSTR é de 167 L/min. As concentrações na alimentação são $C_{A0}$ = 5 mol/L e $C_{B0}$= $C_{C0}$= 0.
As equações de taxa a 150°C são:

1) $A \rightarrow B \quad (-r_A) = 0{,}5C_A \quad \left(\frac{mol}{L\,min}\right)$
2) $2B \rightarrow C \quad (r_C) = 1C_B^2 \quad \left(\frac{mol}{L\,min}\right)$

Quais são as concentrações de A, B e C na corrente que deixa o reator?

Solução

Aplicando a equação de balanço molar para o componente A:

$$0 = F_{A0} - F_A - (-r_A)V$$

$$0 = v_0(C_{Ao} - C_A) - 0{,}5C_AV$$

$$C_A = \frac{v_0C_{Ao}}{(v_0+0{,}5V)} = \frac{167x5}{(167+0{,}5x1000)} = 1{,}25\frac{mol}{L}$$

Aplicando a equação de balanço molar para o componente B:

$$0 = 0 - F_B + (+r_B)_1V - (-r_B)_2V$$

As velocidades de reação podem ser relacionadas através da estequiometria, como segue:

1) $A \rightarrow B$

$$\frac{(-r_A)_1}{1} = \frac{(+r_B)_1}{1}$$

2) $2B \rightarrow C$

$$\frac{(-r_B)_2}{2} = \frac{(+r_C)_2}{1}$$

$$0 = -v_0C_B + 0{,}5C_AV - 2x1C_B^2V$$

$$-2000C_B^2 - 167C_B + 625 = 0$$

$$\Delta = (-167)^2 - 4x(-2000)625 = 5027889$$

$$C_B = \frac{167 \pm 2242{,}3}{-4000} \rightarrow \begin{matrix} C_B = 0{,}519 \\ C_B = -0{,}602 \end{matrix}$$

A raiz que não possui significado físico é descartada e obtém-se $C_B = 0{,}519\ \frac{mol}{L}$

Aplicando a equação de balanço molar para o componente C:

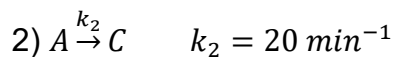
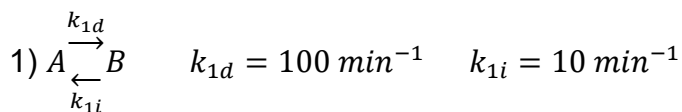
$$0 = 0 - F_C + (+r_C)_2V$$

$$0 = -v_0C_C + 1C_B^2V$$

$$C_C = \frac{1C_B^2V}{v_0} = \frac{0{,}519^2x1000}{167} = 1{,}61\frac{mol}{L}$$

## 5.3.2. As reações em fase líquida

1) $A \underset{k_{1i}}{\overset{k_{1d}}{\rightleftarrows}} B \qquad k_{1d} = 100\ min^{-1} \qquad k_{1i} = 10\ min^{-1}$

2) $A \overset{k_2}{\rightarrow} C \qquad k_2 = 20\ min^{-1}$

ocorrem em um CSTR ideal, com tempo espacial de 0,1 min e alimentação de A puro, $C_{A0}$= 2 mol/L e $X_A$= 0,875. Calcule:
a) Os rendimentos $Y_B$ e $Y_C$
b) A seletividade $S_{B/C}$
c) O valor da concentração de C na saída do reator

Solução

Balanço molar para ‘A’:

a) $V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)_1+(-r_A)_2} = \frac{F_{A0}X_A}{k_{1d}C_A-k_{1i}C_B+k_2C_A}$

$$\tau = \frac{C_{A0}X_A}{k_{1d}C_{A0}(1-X_A)-k_{1i}C_B+k_2C_{A0}(1-X_A)}$$

$$0,1 = \frac{2x0,875}{100x2\ \ (1-0,875)-10C_B+20x2\ \ (1-0,875)}$$

$$C_B = 1,25\ \frac{mol}{L}$$

$$C_A = C_{A0}(1-X_A) = 2(1-0,875) = 0,25\frac{mol}{L}$$

$$Y_B = \frac{(+r_B)}{(-r_A)} = \frac{(+r_B)}{(-r_A)_1+(-r_A)_2} = \frac{k_{1d}C_A-k_{1i}C_B}{k_{1d}C_A-k_{1i}C_B+k_2C_A} = \frac{100x0,25-10x1,25}{100x\ \ ,25-10x1,25+20x0,25} = 0,714$$

$$Y_C = \frac{(+r_C)}{(-r_A)} = \frac{(+r_C)}{(-r_A)_1+(-r_A)_2} = \frac{k_2C_A}{k_{1d}C_A-k_{1i}C_B+k_2C_A} = \frac{20x0,25}{100x0,25-10x1,25+20x0,25} = 0,286$$

b) $S_{\frac{B}{C}} = \frac{(+r_B)}{(+r_C)} = \frac{k_{1d}C_A-k_{1i}C_B}{k_2C_A} = \frac{100x0,25-10x1,25}{20x0,25} = 2,5$

c) Balanço molar para ‘C’:

$$0 = 0 - F_C + (+r_C)V$$

$$F_C = k_2C_AV$$

$$v_0C_C = k_2C_AV$$

$$C_C = k_2C_A\tau = 20x0,25x0,1 = 0,5\ \frac{mol}{L}$$

Uma forma de conferir os cálculos é através de um balanço de massa global. Como ambas as reações tem estequiometria 1:1, a concentração de mols totais que entram no reator ($C_{A0}$) é igual a concentração de mols totais que saem do reator:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

$2 = 0,25 + 1,25 + 0,5$     ok!

# AULA 6 – REAÇÕES MÚLTIPLAS II: PROBLEMAS DE RESOLUÇÃO COMPUTACIONAL

Nesta aula são apresentados processos com reações múltiplas os quais envolvem sistemas de equações diferenciais em sua descrição. Estes problemas podem ser resolvidos através de integração numérica e são bem comuns em processos como polimerização, catálise heterogênea, processos oxidativos avançados, dentre outros. Algoritmos de integração numérica compõem softwares como MATLAB®, SciLab® e Polymath®, o quais podem ser utilizados para solucionar problemas complexos de reações múltiplas.

A descrição de um reator semi-contínuo (ou semibatelada) também pode resultar em EDOs que requerem resolução computacional. Este tipo de processo também será ilustrado nesta aula.

## 6.1. Reações de múltipla substituição

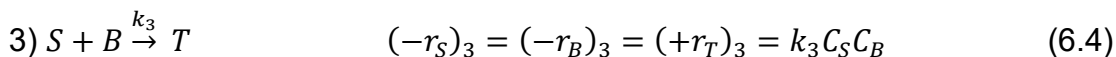
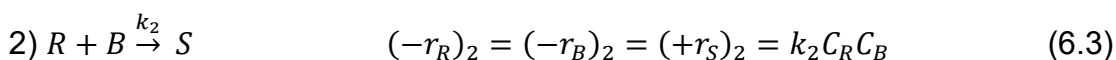
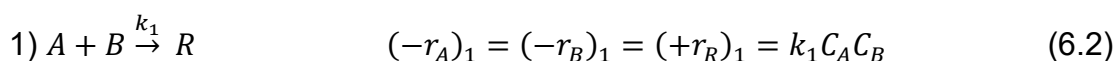
Quando diferentes espécies reacionais participam em mais de uma reação, a resolução analítica através de uma expressão algébrica ou uma integração simples pode não ser possível. A síntese do tetracloreto de carbono, que é um solvente muito utilizado em análises laboratoriais, pode ser realizada através de uma reação de múltipla substituição conforme mostrado a seguir.

$$CH_4 \overset{Cl_2}{\rightarrow} CH_3Cl \overset{Cl_2}{\rightarrow} CH_2Cl_2 \overset{Cl_2}{\rightarrow} CHCl_3 \overset{Cl_2}{\rightarrow} CCl_4 \quad (6.1)$$

Conforme mostrado até aqui, a ferramenta-chave para solucionar problemas de reatores químicos consiste em aplicar equações de balanço. No caso das reações múltiplas, o balanço molar é aplicado a cada espécie do meio reacional, mesmo que esta participe em mais de uma reação. O exemplo a seguir apresenta a descrição matemática de reações de múltipla substituição.

1) $A + B \overset{k_1}{\rightarrow} R \qquad (-r_A)_1 = (-r_B)_1 = (+r_R)_1 = k_1 C_A C_B \quad (6.2)$

2) $R + B \overset{k_2}{\rightarrow} S \qquad (-r_R)_2 = (-r_B)_2 = (+r_S)_2 = k_2 C_R C_B \quad (6.3)$

3) $S + B \overset{k_3}{\rightarrow} T \qquad (-r_S)_3 = (-r_B)_3 = (+r_T)_3 = k_3 C_S C_B \quad (6.4)$

Observe que os termos de velocidade possuem um índice fora do parênteses que corresponde ao número da reação. Por exemplo: $(-r_B)_1, (-r_B)_2\ e\ (-r_B)_3$ são taxas diferentes pois se referem ao consumo de 'B' em reações diferentes. O consumo total de 'B', $(-r_B)$, é igual à soma destas três taxas. Como todas as reações possuem estequiometria 1:1, as igualdades de taxas podem ser escritas, conforme apresentado em (6.2) – (6.4). Porém, se houver uma variedade de coeficientes estequiométricos, as taxas deverão ser relacionadas conforme mostrado no exercício resolvido 5.3.1.

Considerando um reator batelada de volume constante podem-se escrever as seguintes equações de balanço para os componentes:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(-r_A)_1 = -k_1 C_A C_B \tag{6.5}$$

$$\frac{dC_R}{dt} = (+r_R)_1 - (-r_R)_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \tag{6.6}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = (+r_S)_2 - (-r_S)_3 = k_2 C_R C_B - k_3 C_S C_B \tag{6.7}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = (+r_T)_3 = k_3 C_S C_B \tag{6.8}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -(-r_B)_1 - (-r_B)_2 - (-r_B)_3 = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B - k_3 C_S C_B \tag{6.9}$$

Verifica-se que as equações (6.5) a (6.8) dependem da concentração $C_B$. Porém, não se tem uma expressão algébrica para a equação de $C_B$, mas sim, uma equação diferencial (6.9) que depende das concentrações $C_A$, $C_R$ e $C_S$ (equações 6.5 a 6.7). Desta forma, tem-se um Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (SEDO), o qual requer métodos de resolução mais avançados como a integração numérica. O Polymath possui um algoritmo de integração numérica de fácil uso. Para ilustrar a solução do problema das reações de múltipla substituição será feito um estudo de caso com os dados a seguir.

Considere as reações (6.2) – (6.4) ocorrendo em um reator batelada de volume constante com a seguinte alimentação:

$$C_{A0} = 5\ \frac{mol}{L};\ \ C_{B0} = 5\ \frac{mol}{L};\ C_{R0} = 0\ ;\ C_{S0} = 0;\ \ C_{T0} = 0$$

São dadas as constantes cinéticas e o tempo de reação:

$k_1 = 1\ \frac{L}{mol\ min};\ k_2 = 1\ \frac{L}{mol\ min};\ \ k_3 = 1\ \frac{L}{mol\ min};$ t= 5 min

Será ilustrada a simulação deste processo no Polymath 5.1, procedimento que também é válido para as versões mais atuais do software. O Polymath pode ser baixado em http://www.polymath-software.com/ e utilizado gratuitamente por tempo limitado. Ao abrir o programa, serão visualizadas 4 opções para resolução de diferentes problemas matemáticos. O sistema de equações diferenciais corresponde ao botão com a sigla DEQ. Ao clicar neste botão, será mostrada a janela para entrada de dados como mostrado na Figura 6.1. No primeiro campo, descrito como ‘Indep Var’, deve ser inserida a variável independente. No presente estudo de caso, a variável independente é o tempo, que será representado pela letra ‘t’. Nos campos ‘Initial Value’ e ‘Final Value’ devem ser inseridos os valores inicial e final da variável independente, que constituirá o intervalo de integração. No presente caso será de 0 a 5 min. As opções disponíveis em ‘Solve with’ são tipos de integradores, que podem ser alterados conforme a dificuldade de integração de cada problema. Os botões Table, Graph e Report podem ser ativados para fornecer os resultados na forma de tabela, gráfico e relatório respectivamente. As equações diferenciais do problema podem ser adicionadas clicando no botão ‘Add DE’ e preenchendo os campos conforme mostrado na Figura 6.2.

Figura 6.1 – Solução de SEDO pelo Polymath.

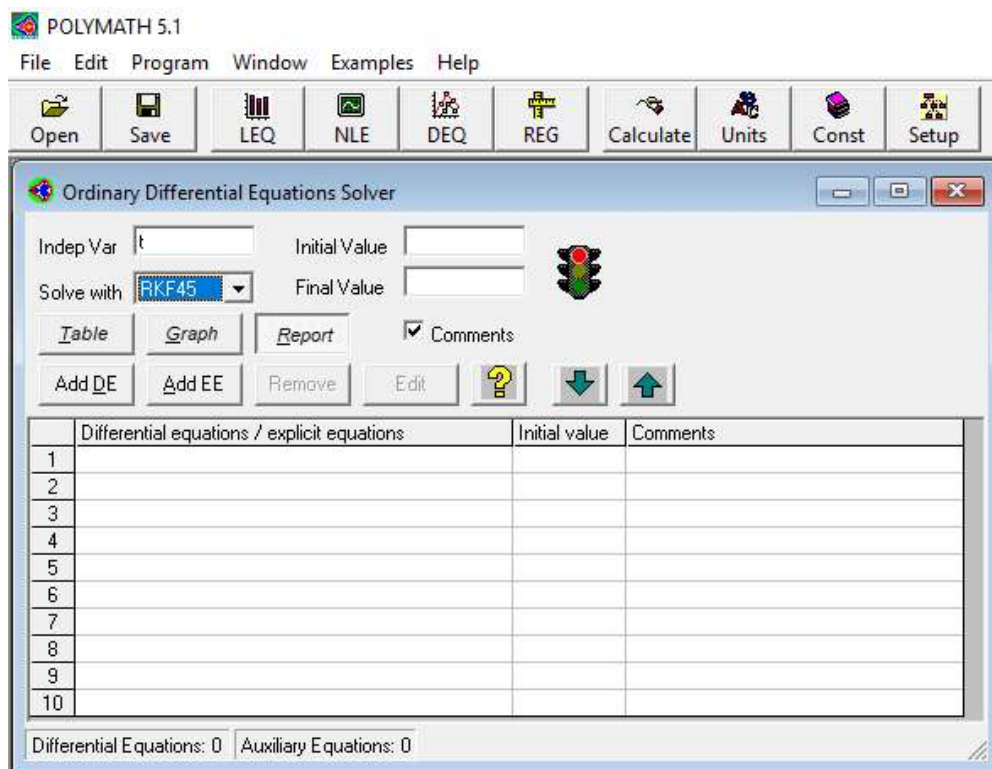



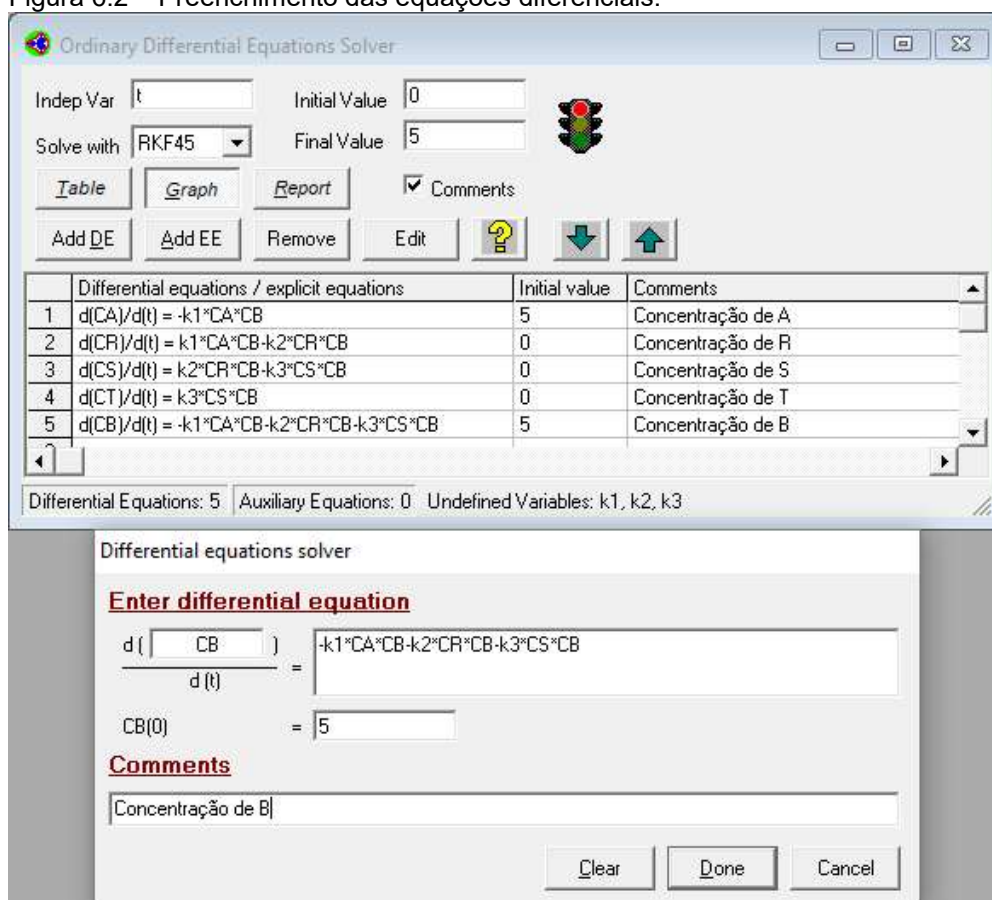
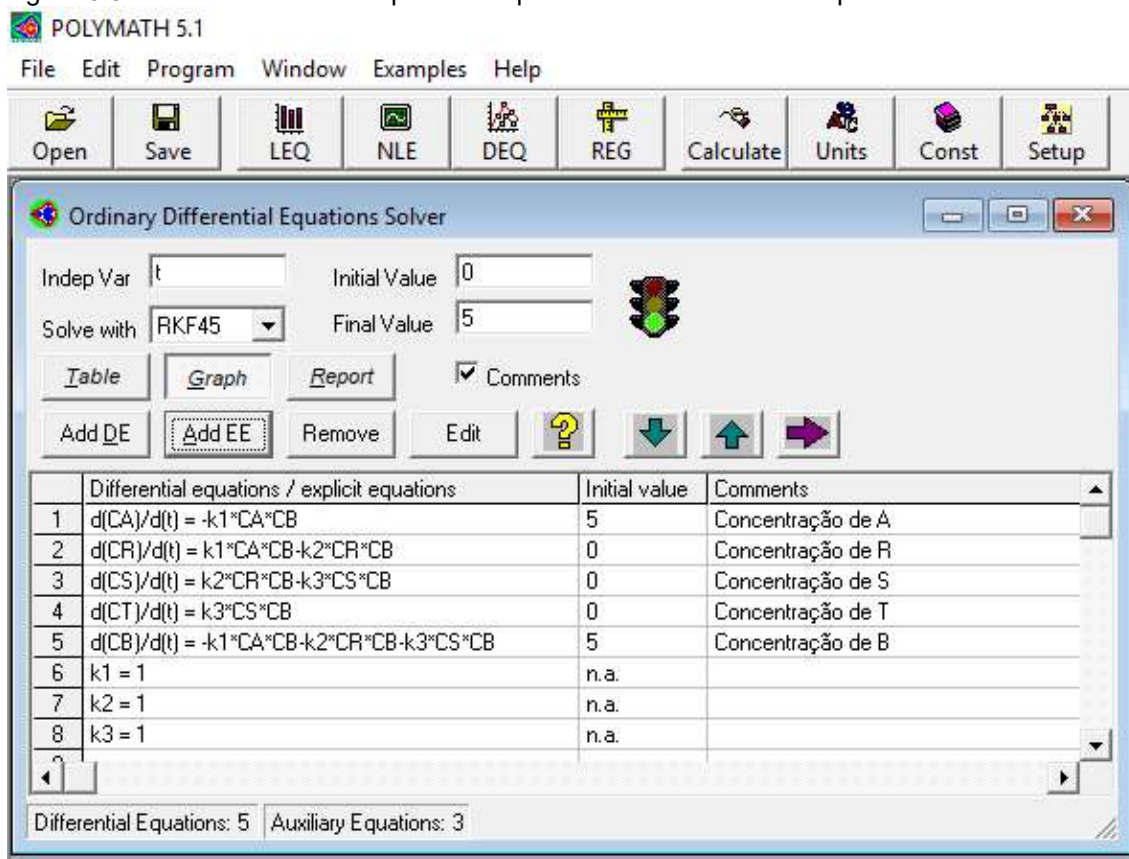
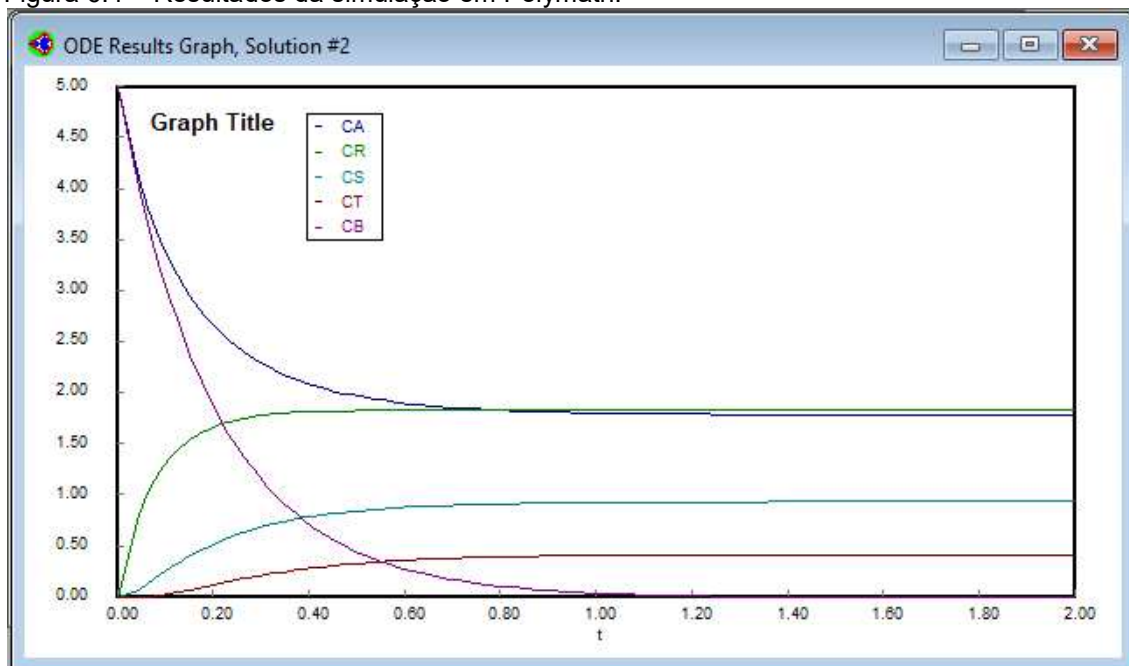
Figura 6.2 – Preenchimento das equações diferenciais.

Observa-se na Figura 6.2 que o preenchimento das equações (6.5) – (6.9) foi realizado escolhendo-se símbolos arbitrários para as variáveis. Ao invés de CA, CB, CR etc, pode-se adotar simplesmente A, B, R, etc. A notação das operações matemáticas é a mesma utilizada no Excel (+, -, *, /, ^, exp, etc). Além da equação diferencial, deve-se preencher a condição inicial de cada variável, que no presente caso são as concentrações iniciais dos componentes. O campo de comentários é opcional. A luz vermelha na Figura 6.2 indica que ainda não é possível rodar a simulação pois o equacionamento não está completo. No rodapé da janela aparece “Undefined Variables: k1, k2, k3”. Isto significa que precisam ser dados valores ou equações (ex.: equação de Arrhenius) para estas variáveis. Isto pode ser feito clicando no botão ‘Add EE’. Terminando de incluir as variáveis pendentes, aparece a luz verde e o botão com a seta para a direita que permite rodar o código, conforme mostrado na Figura 6.3.

Figura 6.3 – Preenchimento completo do equacionamento e dados do problema.

Ao rodar o código irão aparecer os resultados da simulação na(s) forma(s) escolhida(s). No presente estudo foi escolhida a forma gráfica. Verificou-se que após 2 min de reação as concentrações permaneceram praticamente constantes. Por isso, o gráfico da Figura 6.4 apresenta os resultados somente até 2 min. Conforme esperado, as concentrações dos reagentes A e B estão decrescendo. ‘B’ decresce com maior intensidade que ‘A’ pois participa das 3 reações. Os produtos possuem concentrações crescentes com o tempo em

diferentes taxas, as quais condizem com a sequencia de reações do problema estudado.

Figura 6.4 – Resultados da simulação em Polymath.

## 6.2. Velocidades relativas de reação

Ao escrever as equações de balanço para cada espécie reacional deve-se ter atenção aos coeficientes estequiométricos, pois estes afetarão diretamente nas taxas de reação. No exemplo anterior, todos os componentes possuíam coeficiente estequiométrico 1 nas três reações. No entanto, para estequiometrias diferentes, a chance de se cometer um erro é maior, pois algumas velocidades de reação são acompanhadas de fatores. Uma regra simples para não cometer tais erros é a seguinte: As relações entre as taxas dos componentes numa reação e seus respectivos coeficientes estequiométricos devem ser igualadas:

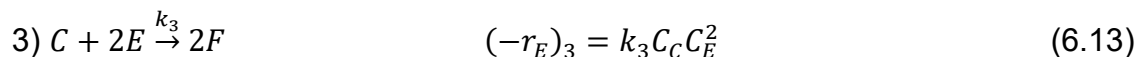
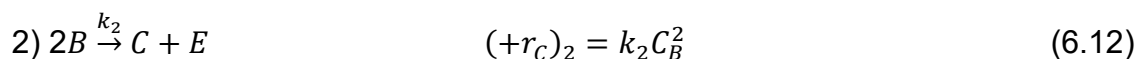
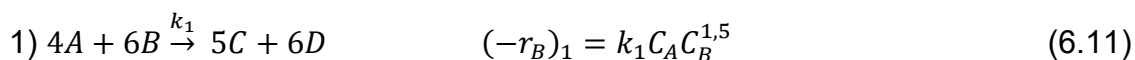
$$aA \quad + \quad bB \quad \rightarrow \quad cC \quad + \quad dD$$

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{(+r_C)}{c} = \frac{(+r_D)}{d} \qquad (6.10)$$

Considere que os reagentes 'A' e 'B' são alimentados em um reator PFR que irá operar as seguintes reações múltiplas:

1) $4A + 6B \overset{k_1}{\rightarrow} 5C + 6D \qquad (-r_B)_1 = k_1 C_A C_B^{1,5} \qquad (6.11)$

2) $2B \overset{k_2}{\rightarrow} C + E \qquad (+r_C)_2 = k_2 C_B^2 \qquad (6.12)$

3) $C + 2E \overset{k_3}{\rightarrow} 2F \qquad (-r_E)_3 = k_3 C_C C_E^2 \qquad (6.13)$

O balanço molar para ‘A’ conduz à equação de projeto do PFR, que é: $V = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)}$. Esta equação pode ser escrita na forma diferencial, como segue.

$$dV = F_{A0}\frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (6.14)$$

Sabe-se que:

$$X_A = \frac{F_{A0}-F_A}{F_{A0}} \quad (6.15)$$

Derivando (6.15):

$$dX_A = -\frac{1}{F_{A0}}dF_A \quad (6.16)$$

Substituindo em (6.14):

$$dV = -\frac{dF_A}{(-r_A)} \quad (6.17)$$

$$\frac{dF_A}{dV} = -(-r_A) \quad (6.18)$$

A equação de balanço para o componente ‘A’ (6.18) depende da taxa de consumo de ‘A’, $(-r_A)$, a qual não foi fornecida. No entanto, sabe-se que o componente ‘A’ participa apenas da reação 1 (6.11). Para esta reação foi fornecida a taxa de consumo de ‘B’, $(-r_B)_1$. A correlação entre as taxas pode ser feita da seguinte forma:

$$4A \;+\; 6B \;\overset{k_1}{\rightarrow}\; 5C \;+\; 6D$$

$$\frac{(-r_A)_1}{4} = \frac{(-r_B)_1}{6} = \frac{(+r_C)_1}{5} = \frac{(+r_D)_1}{6} \quad (6.19)$$

$$(-r_A)_1 = \frac{4}{6}(-r_B)_1 \quad (6.20)$$

Como o reagente ‘A’ só participa da reação 1, sua taxa global é igual a taxa na reação 1: $(-r_A) = (-r_A)_1$. Substituindo em (6.18):

$$\frac{dF_A}{dV} = -\frac{4}{6}(-r_B)_1 = \frac{2}{3}k_1C_AC_B^{1,5} \quad (6.21)$$

Analogamente para os demais componentes:

$$\frac{dF_B}{dV} = -(-r_B)_1 - (-r_B)_2 = -k_1C_AC_B^{1,5} - 2k_2C_B^2 \quad (6.22)$$

$$\frac{dF_C}{dV} = (+r_C)_1 + (+r_C)_2 - (-r_C)_3 = \frac{5}{6}k_1C_AC_B^{1,5} + k_2C_B^2 - \frac{1}{2}k_3C_CC_E^2 \quad (6.23)$$

$$\frac{dF_D}{dV} = (+r_D)_1 = k_1C_AC_B^{1,5} \quad (6.24)$$

$$\frac{dF_E}{dV} = (+r_E)_2 - (-r_E)_3 = k_2 C_B^2 - k_3 C_C C_E^2 \quad (6.25)$$

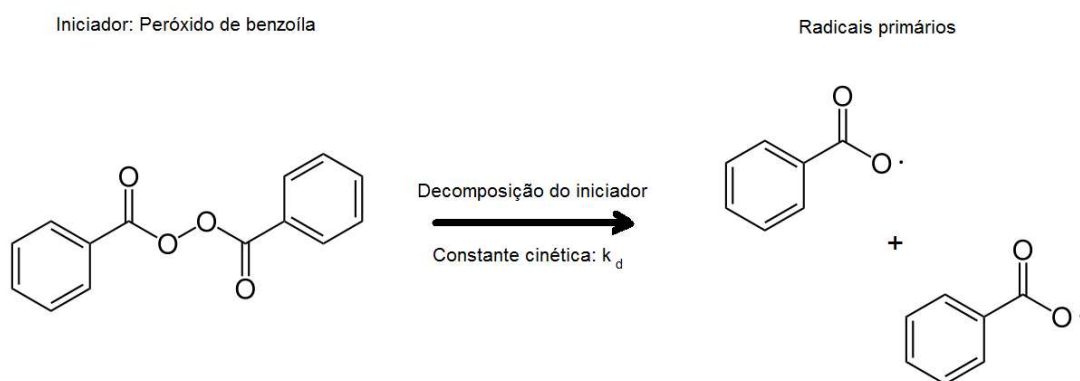
$$\frac{dF_F}{dV} = (+r_F)_3 = k_3 C_C C_E^2 \quad (6.26)$$

## 6.3. Reações de polimerização

As reações de polimerização também se enquadram no tema de reações múltiplas, uma vez que diversas espécies poliméricas participam de diferentes reações. Economicamente falando, a polimerização por radicais livres é mais atrativa, pois pode ser realizada em temperaturas moderadas, com baixo consumo de energia. Os reagentes da polimerização por radicais livres são, basicamente, iniciador e monômero e o produto é o polímero. A seguir é mostrado um exemplo de polimerização de propileno iniciada por peróxido de benzoíla.

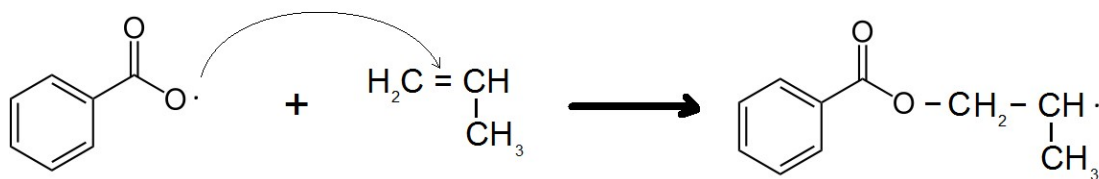
ETAPA 1: Decomposição do iniciador

O iniciador é responsável por gerar os primeiros radicais livres e o monômero é a matéria prima que dará origem ao polímero. Segue abaixo um exemplo de iniciador e sua decomposição, formando os chamados radicais primários.

Figura 6.5 – Decomposição do iniciador


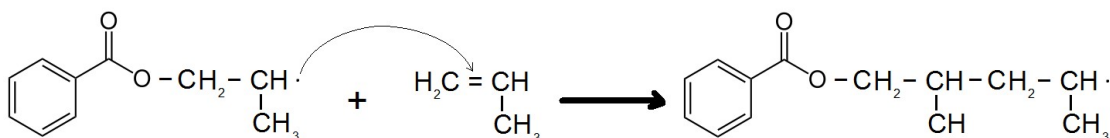

ETAPA 2: Iniciação

A reação de iniciação ocorre quando um radical primário ataca uma molécula de monômero. Um exemplo de monômero é o propileno, que da origem ao polipropileno (muito utilizado em automóveis). A seguir é mostrado um exemplo de reação de iniciação envolvendo um radical primário (fragmento do peróxido de benzoíla) e o propileno.

Figura 6.6 – Iniciação

O produto desta reação é um radical polimérico contendo 1 unidade monomérica, que neste caso, é a unidade proveniente do polipropileno. A reação se dá através da quebra da ligação π presente na dupla ligação carbono-carbono. O mecanismo de radicais livres tem início a partir desta reação, a qual ocorre concomitantemente com a reação de decomposição do iniciador e as demais reações do processo de polimerização, que serão vistas a seguir.

## ETAPA 3: Propagação

O mecanismo de ataque à dupla ligação carbono-carbono ocorre não só com os radicais primários, mas também, com os radicais poliméricos. Quando um radical polimérico de qualquer tamanho (qualquer número de unidades monoméricas) ataca a dupla ligação carbono-carbono de um monômero, ocorre uma reação de propagação, conforme mostrado a seguir.

Figura 6.7 – Propagação

O produto desta reação é um radical polimérico contendo 2 unidades monoméricas. A reação de propagação é, em geral, muito rápida e promove o crescimento das cadeias poliméricas. Uma cadeia de polímero pode conter centenas, milhares e até milhões de unidades monoméricas. Monômeros e cadeias pequenas de polímero (oligômeros) em geral são líquidos à temperatura ambiente. A partir de um determinado tamanho, o conjunto de cadeias de polímero passa a apresentar aspecto sólido.

## ETAPA 4: Terminação

Dois radicais poliméricos podem reagir por terminação formando uma cadeia sem elétron desemparelhado, a qual é chamada de polímero morto. A seguir é mostrada uma representação esquemática desta reação.

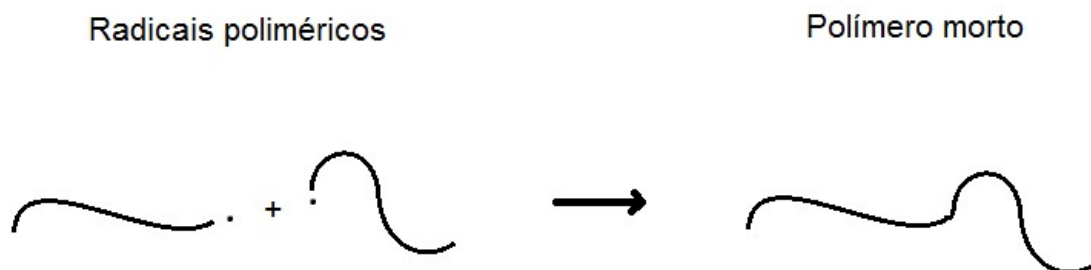
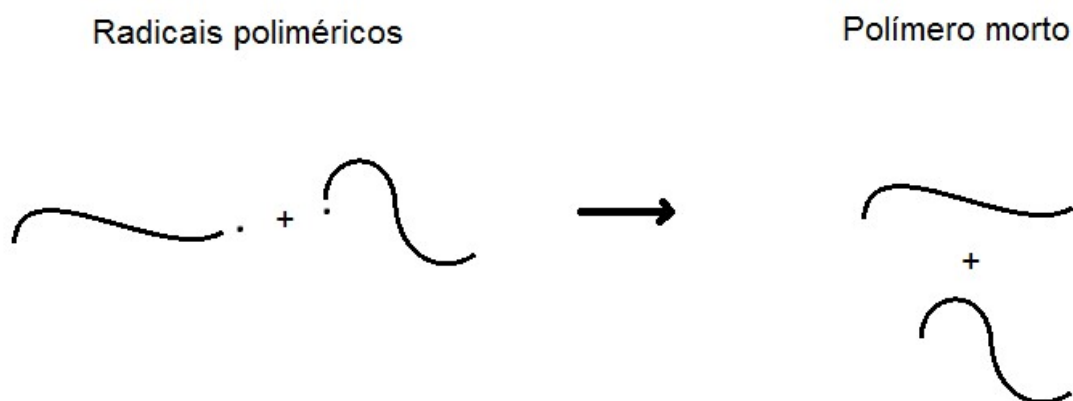
Figura 6.8 – Terminação por combinação

Este esquema representa a reação de terminação por combinação. Quando dois radicais se combinam para formar uma única cadeia de polímero morto, a ligação formada é uma ligação covalente entre os elétrons que estavam desemparelhados em cada radical. Outra possibilidade de terminação é a terminação por dismutação (ou desproporcionamento), a qual ocorre quando há a transferência de um átomo de hidrogênio de um radical para o outro e ambos se tornam cadeias de polímero morto, conforme mostrado a seguir.

Figura 6.9 – Terminação por dismutação

O tipo de terminação predominante depende do polímero que está sendo produzido. Em determinados casos, é possível que ambas as terminações ocorram em proporções consideráveis.

Reações adicionais como transferência de cadeia, dimerização, ligação cruzada, dentre outras, podem estar presentes no sistema dependendo do tipo de polímero. Em geral, as reações envolvidas num sistema de polimerização são consideradas elementares. As reações anteriormente descritas podem ser representadas através de equações químicas conforme mostrado a seguir.

a) $I \rightarrow 2R_0$
b) $R_0 + M \rightarrow R_1$
c) $R_r + M \rightarrow R_{r+1}$
d) $R_r + Rs \rightarrow P_{r+s}$ (ou $P_r + P_s$)
e) $R_r + P_s \rightarrow R_{r+s}$

sendo que:

I: Iniciador;
$R_0$: Radical primário;
M: Monômero;
$R_r$: Radical polimérico contendo ‘r’ unidades monoméricas;
$P_s$: Polímero morto contendo ‘s’ unidades monoméricas.

## 6.4. Reator Semi-contínuo

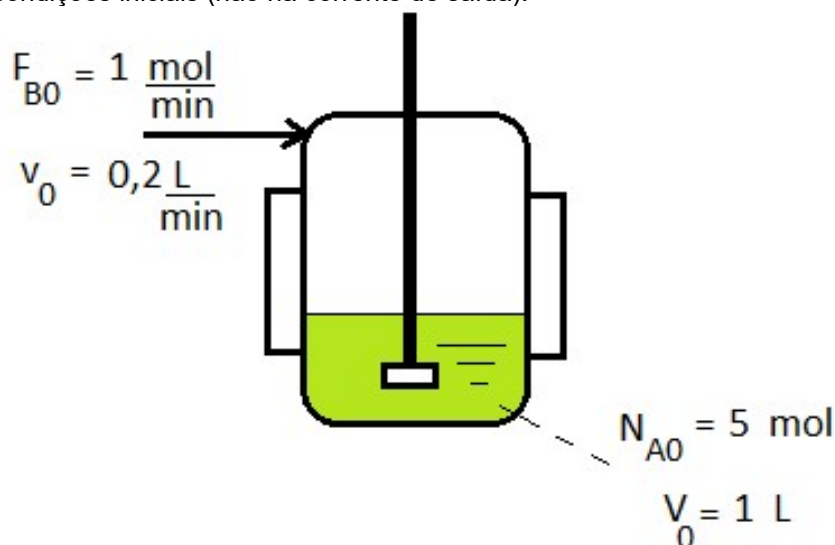
O reator semi-contínuo (ou semibatelada) consiste num tanque que é alimentado continuamente durante a reação, porém não há corrente de saída do reator. Um estudo de caso envolvendo reações múltiplas neste tipo de reator é mostrado a seguir.

Considere as reações paralelas a seguir:

$$A + B \overset{k_1}{\rightarrow} D \qquad (-r_A)_1 = k_1 C_A^2 C_B \qquad k_1 = 1 \frac{L^2}{mol^2 min} \qquad (6.27)$$

$$A + B \overset{k_2}{\rightarrow} U \qquad (-r_A)_2 = k_2 C_A C_B^2 \qquad k_2 = 1 \frac{L^2}{mol^2 min} \qquad (6.28)$$

Um reator semi-contínuo será utilizado para processar estas reações em fase líquida. No início do processo, há 5 mols de ‘A’ no reator, que corresponde ao volume de 1 L. O reagente ‘B’ passa a ser alimentado com taxa $F_{B0}$= 1 mol/min, que corresponde a uma vazão volumétrica $v_0$= 0,2 L/min, como mostrado no esquema da Figura 6.10. Determine a seletividade $\widetilde{S_{\frac{D}{U}}}$ no instante t= 5min.

Figura 6.10 – Esquema do reator semi-contínuo. A linha tracejada é apenas uma indicação das condições iniciais (não há corrente de saída).

A resolução deste problema consiste em encontrar o número de mols de ‘D’ e ‘U’ ao final de 5 minutos de reação e, em seguida, calcular a seletividade:

$$\widetilde{S_{\frac{D}{U}}} = \frac{N_D(t=5min)}{N_U(t=5m \quad )} \quad (6.29)$$

Aplicando-se o balanço molar para as 4 espécies em questão, obtém-se:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_A C_B^2)V \quad (6.30)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = F_{B0} - (k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_A C_B^2)V \quad (6.31)$$

$$\frac{dN_D}{dt} = k_1 C_A^2 C_B V \quad (6.32)$$

$$\frac{dN_U}{dt} = k_2 C_A C_B^2 V \quad (6.33)$$

Como o sistema é semi-contínuo, o volume reacional aumenta com o tempo, não podendo ser considerado constante nas equações (6.30) – (6.33). Desta forma, é necessária uma equação do volume total da mistura em função do tempo de reação, que pode ser obtida através do balanço de massa global, como mostrado a seguir.

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_B \quad (6.34)$$

Sendo que $\dot{m}_B$ é a vazão mássica de 'B' (g/min) que entra no reator. A massa total dentro do reator é o produto da densidade pelo volume da mistura:

$$m = \rho V \quad (6.35)$$

Considerando que não haja variação considerável de densidade ao longo da reação, pode-se substituir (6.35) em (6.34) da seguinte forma:

$$\rho \frac{dV}{dt} = \dot{m}_B \quad (6.36)$$

Uma vez que a densidade é constante em todo o processo, pode-se dizer que $\rho = \rho_B$, ou seja, a relação $\frac{\dot{m}_B}{\rho}$ é a própria vazão volumétrica de 'B' que entra no reator. Assim, a equação (6.34) pode ser reescrita como:

$$\frac{dV}{dt} = v_0 \quad (6.37)$$

Integrando chega-se em:

$$V = V_0 + v_0 t \quad (6.38)$$

Analisando-se o sistema de equações algébrico-diferenciais (6.30) – (6.33) e (6.38), verifica-se que o mesmo não pode ser resolvido por separação de

variáveis e integração analítica. Desta forma, utiliza-se o Polymath para integrar numericamente este sistema. Inserindo estas equações no Polymath juntamente com os dados do problema e as definições de concentração: $C_A = \frac{N_A}{V}$ e $C_B = \frac{N_B}{V}$, obtém-se:

t = 5 min ➔ $N_D = 3{,}52\ mol$; $N_U = 0{,}47\ mol$

$$\widetilde{S_{\frac{D}{U}}} = \frac{3{,}52}{0{,}47} = 7{,}5 \tag{6.39}$$

## 6.5. Exercícios resolvidos

6.5.1. Dióxido de carbono reage paralelamente em presença de amônia e hidróxido de sódio em solução aquosa, levando à formação dos produtos P1 e P2:

$$CO_2 + NH_3 \xrightarrow{k_1} P1 \qquad k_1 = 0{,}4\ \frac{m^3}{mol\ s}$$

$$CO_2 + NaOH \xrightarrow{k_2} P2 \qquad k_2 = 9{,}3\ \frac{m^3}{mol\ s}$$

Determine as concentrações de $CO_2$, NaOH, $NH_3$, P1 e P2 após 100 s num reator batelada de volume constante. As concentrações iniciais para cada espécie são: $CO_2$= $1x10^{-4}$ mol $L^{-1}$; $NH_3$= $3x10^{-5}$ mol $L^{-1}$; NaOH= $5x10^{-5}$ mol $L^{-1}$.

<u>Solução</u>

Balanços molares

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = -\left(k_1 C_{CO_2} C_{NH_3} + k_2 C_{CO_2} C_{NaOH}\right)$$

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -k_1 C_{CO_2} C_{NH_3}$$

$$\frac{dC_{NaOH}}{dt} = -k_2 C_{CO_2} C_{NaOH}$$

$$\frac{dC_{P1}}{dt} = k_1 C_{CO_2} C_{NH_3}$$

$$\frac{dC_{P2}}{dt} = k_2 C_{CO_2} C_{NaOH}$$

Trata-se de um SEDO que, resolvido através do Polymath, fornece:

| | t | CA | CB | CC | CD | CE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 89 | 89.43147 | 2.816E-05 | 8.157E-06 | 3.542E-18 | 2.184E-05 | 5.0E-05 |
| 90 | 90.23147 | 2.808E-05 | 8.084E-06 | 2.873E-18 | 2.192E-05 | 5.0E-05 |
| 91 | 91.03147 | 2.801E-05 | 8.012E-06 | 2.332E-18 | 2.199E-05 | 5.0E-05 |
| 92 | 92.63147 | 2.787E-05 | 7.87E-06 | 1.539E-18 | 2.213E-05 | 5.0E-05 |
| 93 | 93.43147 | 2.78E-05 | 7.8E-06 | 1.251E-18 | 2.22E-05 | 5.0E-05 |
| 94 | 94.23147 | 2.773E-05 | 7.731E-06 | 1.018E-18 | 2.227E-05 | 5.0E-05 |
| 95 | 95.03147 | 2.766E-05 | 7.663E-06 | 8.281E-19 | 2.234E-05 | 5.0E-05 |
| 96 | 96.63147 | 2.753E-05 | 7.529E-06 | 5.492E-19 | 2.247E-05 | 5.0E-05 |
| 97 | 97.43147 | 2.746E-05 | 7.463E-06 | 4.476E-19 | 2.254E-05 | 5.0E-05 |
| 98 | 98.23147 | 2.74E-05 | 7.398E-06 | 3.65E-19 | 2.26E-05 | 5.0E-05 |
| 99 | 99.03147 | 2.733E-05 | 7.333E-06 | 2.977E-19 | 2.267E-05 | 5.0E-05 |
| 100 | 100 | 2.726E-05 | 7.256E-06 | 2.328E-19 | 2.274E-05 | 5.0E-05 |

A= $CO_2$; B= $NH_3$; C= NaOH; D= P1; E= P2.

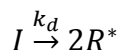
Após 100 s de reação as concentrações são:

$C_{CO_2} = 2{,}73x10^{-5}\frac{mol}{L}$; $C_{NH_3} = 7{,}3x10^{-6}\frac{mol}{L}$; $C_{NaOH} = 2{,}33x10^{-1}\ \frac{mol}{L}$;

$C_{P1} = 2{,}3x10^{-5}\frac{mol}{L}$; $C_{P2} = 5{,}0x10^{-5}\frac{mol}{L}$

6.5.2. Um reator batelada ideal deve ser dimensionado para a polimerização de monômero de estireno em poliestireno. Monômero de estireno puro contendo uma pequena quantidade de iniciador 2-2'-azobisisobutironitrila (AIBN) será alimentado no reator como um líquido. Ao final da polimerização haverá no interior do reator um líquido composto por polímero dissolvido, estireno não convertido e AIBN também não convertido. A seguir, o monômero de estireno será representado por 'M' e o AIBN por 'I'.

O iniciador se decompõe através de uma reação de primeira ordem para formar dois radicais livres:

$$I \overset{k_d}{\rightarrow} 2R^*$$

Cada radical livre inicia uma cadeia de polímero. A equação de taxa de desaparecimento do monômero é:

$$(-r_M) = k_P C_M C_I^{0,5}$$

A concentração inicial de AIBN é igual a 0,010 mol/L e a concentração inicial de monômero é de 8,23 mol/L. O reator será operado isotermicamente a 60°C. Nesta temperatura:

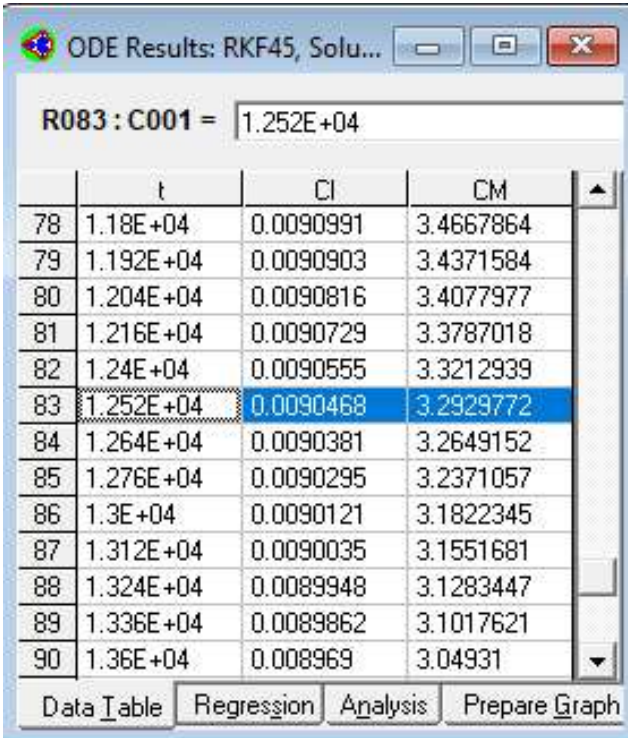
$$k_d = 8x10^{-6}s^{-1} \qquad k_P = 7{,}5x10^{-4}\frac{L^{0,5}}{mol^{0,5}s}$$

a) Quanto tempo é necessário para se atingir uma conversão do monômero de 60%?

b) Qual a concentração do iniciador no instante calculado no item (a)?

c) Suponha que o polímero morto seja formado pela combinação de duas cadeias de polímero em crescimento. Qual é o número médio de moléculas de monômero em cada molécula de polímero morto?

## Solução

A polimerização do estireno ocorre em fase líquida, com uma pequena contração de volume ao longo do processo, a qual pode ser desprezada. Assim, podem-se escrever as equações de balanço considerando volume constante:

$$\frac{dC_I}{dt} = -k_d C_I$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -k_P C_M C_I^{0,5}$$

a) A conversão de 60% de monômero corresponde à seguinte concentração:

$$C_M = C_{M0}(1 - X_M) = 8{,}23(1 - 0{,}6) = 3{,}292\ \frac{mol}{L}$$

Integrando as duas equações anteriores no Polymath:

ODE Results: RKF45, Solu...

R083 : C001 = 1.252E+04

| | t | CI | CM |
|---|---|---|---|
| 78 | 1.18E+04 | 0.0090991 | 3.4667864 |
| 79 | 1.192E+04 | 0.0090903 | 3.4371584 |
| 80 | 1.204E+04 | 0.0090816 | 3.4077977 |
| 81 | 1.216E+04 | 0.0090729 | 3.3787018 |
| 82 | 1.24E+04 | 0.0090555 | 3.3212939 |
| 83 | 1.252E+04 | 0.0090468 | 3.2929772 |
| 84 | 1.264E+04 | 0.0090381 | 3.2649152 |
| 85 | 1.276E+04 | 0.0090295 | 3.2371057 |
| 86 | 1.3E+04 | 0.0090121 | 3.1822345 |
| 87 | 1.312E+04 | 0.0090035 | 3.1551681 |
| 88 | 1.324E+04 | 0.0089948 | 3.1283447 |
| 89 | 1.336E+04 | 0.0089862 | 3.1017621 |
| 90 | 1.36E+04 | 0.008969 | 3.04931 |

Data Table | Regression | Analysis | Prepare Graph

A simulação revelou um tempo de $1{,}252 \times 10^4$ s (~ 3,48 h) para se atingir a concentração de monômero de 3,2929772 mol/L (equivalente a 60% de conversão).

b) A tabela mostra que para o tempo obtido no item (a), a concentração de iniciador é de 0,0090468 mol/L.

c) Pela estequiometria da reação de decomposição do iniciador tem-se que a concentração de radicais formados é o dobro da concentração de iniciador reagido:

$$C_{R^*} = 2(C_{I0} - C_I) = 2(0{,}01 - 0{,}009) = 0{,}002\,\frac{mol}{L}$$

Supondo que todos os radicais formados cresceram e foram terminados por combinação, a concentração de cadeias de polímero morto será a metade da concentração de radicais gerados:

$$C_P = \frac{C_{R^*}}{2} = \frac{0{,}002}{2} = 0{,}001\,\frac{mol}{L}$$

Sabe-se que todas as moléculas de monômero foram incorporadas às cadeias de polímero. Portanto, o número médio de moléculas de monômero por cadeia ($\bar{r}$) é obtido da seguinte forma:

$$\bar{r} = \frac{(C_{M0} - C_M)}{C_P} = \frac{(8{,}23 - 3{,}3)}{0{,}001} = 4930\ \frac{unidades\ monoméricas}{cadeia\ polimérica}$$

Conclui-se que após cerca de 3,48 h de reação, o número médio de unidades monoméricas por cadeia será de 4930. Este cálculo foi feito levando-se em consideração que todos radicais foram consumidos por terminação por combinação, ou seja, com constante cinética de terminação tendendo a infinito. Num estudo mais rigoroso, devem-se efetuar os balanços considerando a reação de terminação com a respectiva constante $k_t$, além de outras reações como terminação por dismutação e transferência de cadeia.

# AULA 7 – EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P1

Esta aula é dedicada à resolução de exercícios de reatores químicos com maior grau de complexidade. O objetivo deste capítulo não é só preparar o aluno para a primeira avaliação do semestre, mas também colocá-lo em contato com problemas cujo nível se equipara ao de casos reais da indústria química. É importante que o aluno compreenda a aplicação dos conceitos nas resoluções dos exercícios a seguir e não tente apenas memorizar passagens matemáticas. Recomenda-se tentar resolver os exercícios antes de conferir a resolução.

7.1. A hidratação do óxido de etileno (A) a etileno glicol em fase líquida, $C_2H_4O + H_2O \rightarrow C_2H_6O_2$, ocorre em um CSTR de volume V= 10000 L, com excesso de água e constante de velocidade k= 2,464x10$^{-3}$ min$^{-1}$.

a) Calcule a conversão de 'A' ($X_A$) em estado estacionário para uma vazão volumétrica de 0,3 L/s e concentração de alimentação $C_{A0}$= 0,2 mol/L.

b) Se as vazões volumétricas de operação forem reduzidas para 70% do valor original e forem mantidas neste novo valor, qual será o valor de $X_A$ após 60 min? Quão perto este valor se encontra do novo estado estacionário a ser atingido com esta nova vazão?

c) Determine a razão de produção entre os estados estacionários obtidos em (b) e (a).

<u>Solução</u>

a) Aplicando a equação de projeto do CSTR:

$$V = \frac{F_{A0}X_{A1}}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_{A1}}{kC_{A0}(1-X_{A1})}$$

$$v_0 = 0{,}3x60 = 18\ \frac{L}{min}$$

$$10000 = \frac{0{,}2x18X_{A1}}{2{,}464x10^{-3}x0{,}2x(1-X_{A1})} \rightarrow X_{A1} = 0{,}58$$

b) O reator sai de um estado estacionário e passa a operar em regime transiente. Aplicando o balanço molar para 'A':

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A0} - F_A - kC_AV$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{v_0}{V}C_{A0} - \frac{v_0}{V}C_A - kC_A = \frac{C_{A0}}{\tau} - \left(\frac{1}{\tau} + k\right)C_A$$

Neste problema, $C_A$ não é constante com o tempo pois o CSTR ainda não se encontra em estado estacionário. A equação deve ser integrada utilizando-se a integral B1:

$$\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{\frac{C_{A0}}{\tau} - \left(\frac{1}{\tau}+k\right)C_A} = \int_0^t dt$$

$$\left\{\frac{1}{-\left(\frac{1}{\tau}+k\right)} ln\left[\frac{C_{A0}}{\tau} - \left(\frac{1}{\tau} + k\right)C_A\right]\right\}_{C_{A1}}^{C_{A2}} = (t - 0)$$

$$-\frac{1}{\left(\frac{1}{\tau}+k\right)} ln\left[\frac{\frac{C_{A0}}{\tau}-\left(\frac{1}{\tau}+k\right)C_{A2}}{\frac{C_{A0}}{\tau}-\left(\frac{1}{\tau}+k\right)C_{A1}}\right] = t$$

$$C_{A2} = \frac{\frac{C_{A0}}{\tau}-\left[\frac{C_{A0}}{\tau}-\left(\frac{1}{\tau}+k\right)C_{A1}\right]exp\left[-\left(\frac{1}{\tau}+k\right)t\right]}{\left(\frac{1}{\tau}+k\right)}$$

$$v_0 = 0,7x18 = 12,6\frac{L}{s}$$

$$\tau = \frac{10000}{12,6} = 793,65\,min$$

Para o estado estacionário do item (a) tem-se:

$$C_{A1} = C_{A0}(1 - X_{A1}) = 0,2(1 - 0,58) = 0,0844\frac{mol}{L}$$

Portanto:

$$C_{A2} = \frac{\frac{0,2}{793,65}-\left[\frac{0,2}{793,65}-\left(\frac{1}{793,65}+2,464x\quad^{-3}\right)0,0844\right]exp\left[-\left(\frac{1}{793,65}+2,464x1\quad^{-3}\right)60\right]}{\left(\frac{1}{793,65}+2,464x\quad^{-3}\right)} = 0,081\frac{mol}{L}$$

Portanto, após 60 min:

$$X_{A2} = \frac{C_{A0}-C_{A2}}{C_{A0}} = \frac{0,2-0,081}{0,2} = 0,595$$

Ao atingir o novo estado estacionário, o reator terá uma nova conversão $X_{A3}$:

$$10000 = \frac{0,2x12,6X_{A3}}{2,464x\quad^{-3}x0,2x(1-X_{A3})}$$

$$X_{A3} = 0,66$$

$$rel_X = \frac{X_{A2}}{X_{A3}} = \frac{0,595}{0,66} = 0,9$$

Conclui-se que o valor de conversão atingido após 60 minutos corresponde a 90% do valor referente ao novo estado estacionário.

c) No estado estacionário inicial, a vazão molar de alimentação pode ser calculada como:

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 = 0,2x18 = 3,6\frac{mol}{min}$$

E a produção de $C_2H_6O_2$ (C), pode ser calculada como:

$$F_C = F_{A0}(1 - X_{A1}) = 3,6(1 - 0,58) = 1,512\frac{mol}{L}$$

Analogamente para o novo estado estacionário:

$$F'_{A0} = C_{A0}v'_0 = 0,2x12,6 = 2,52\frac{mol}{min}$$

$$F'_C = F_{A0}(1 - X_{A3}) = 2,52(1 - 0,66) = 0,857\frac{mol}{L}$$

$rel_F = \frac{F'_C}{F_C} = \frac{0,857}{1,512} = 0,57$

Conclui-se que a redução para 70% da vazão inicial causou uma dimuinição na geração de produto. Esta foi reduzida para 57% da produção inicial.

## 7.2. A velocidade da reação autocatalítica em fase líquida, A ➔ B + C é $(-r_A) = kC_AC_B$.

a) Calcule o volume de um CSTR para se obter 95% de conversão de 'A'.

b) Calcule o volume mínimo total da combinação CSTR + PFR que também forneça a conversão de 95%

Dados: $C_{A0}$= 0,35 mol/L, $C_{B0}$= 0,01 mol/L, k= 0,005 L/(mol.s), $v_0$= 25 L/min.

## Solução

a) $k = 0,005x60 = 0,3 \ \frac{L}{mol\ min}$

$\theta_B = \frac{0,01}{0,35} = 0,0286$

$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0}v_0X_A}{kC_{A0}^2(1-X_A)(\theta_B+X_A)} = \frac{0,35x25x0,95}{0,3x0,35^2(1-0,95)(0,0286 \quad ,95)} = 4622,7\ L$

b) Aplicando as equações de projeto:

$V_{PFR} = F_{A0}\int_0^{X_{A2}}\frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2}\int_{X_{A1}}^{X_{A2}}\frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta_B+X_A)}$

Utilizando a integral B6:

$V_{CSTR} = \frac{F_{A0}X_{A1}}{(-r_A)} = \frac{C_{A0}v_0X_{A1}}{kC_{A0}^2(1-X_{A1})(\theta_B+X_{A1})}$

$V_{PFR} = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2}\left[\frac{1}{1x1-(-1)\theta_B}\ln\left(\frac{\theta_B+X_A}{1-X_A}\right)\right]_{X_{A1}}^{X_{A2}} = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2}\frac{1}{(1+\theta_B)}\ln\left[\frac{(\theta_B+X_{A2})(1-X_{A1})}{(1-X_{A2})(\theta_B+X_{A1})}\right]$

Fazendo a soma dos volumes:

$V = V_{CSTR} + V_{PFR}$

$V = \frac{C_{A0}v_0X_{A1}}{kC_{A0}^2(1-X_{A2})(\theta_B+X_{A2})} + \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2}\frac{1}{(1+\theta_B)}\ln\left[\frac{(\theta_B+X_{A2})(1-X_{A1})}{(1-X_{A2})(\theta_B+X_{A1})}\right]$

Para achar o volume mínimo total para a conversão final de 95% e mesmas condições de operação, deve-se derivar a equação anterior em $X_{A1}$ e igualar a zero, como segue.

$\frac{dV}{dX_{A1}} = \frac{C_{A0}v_0\left[(\theta_B+X_{A1}^2)+(\theta_B+X_{A1})(X_{A1}-1)\right]}{kC_{A0}^2(1-X_{A1})^2(\theta_B+X_{A1})^2} = 0$

$$\frac{8,75[(0,028 \quad {}^{2}_{A1}) + (0,0286 + X_{A1})(X_{A1} - 1)]}{0,03675(1 - X_{A1})^2 (0,0286 + X_{A1})^2} = 0$$

Por tentativas: $X_{A1} = 0.486$

Assim, calculam-se os volumes de cada reator:

$$V_{CSTR} = \frac{8,75x0,486}{0,03675(1-0,486)(0,0286+0,486)} = 437,48\ L$$

$$V_{PFR} = \frac{8,75}{0,03675}\frac{\mathbf{1}}{(1+0,0286)} ln\left[\frac{(0,0286+0,95)(1-0,486)}{(1-0,95)(0,0286+\ \ ,486)}\right] = 688,16\ L$$

$$V = 437,48 + 688,16 = 1125,64\ L$$

7.3. No processamento de polpa e papel, a antraquinona acelera a deslignificação da madeira e melhora a seletividade do licor. Antraquinona (AQ) pode ser produzida por oxidação de antraceno (AN) em presença de $NO_2$, usando ácido acético como solvente. A reação apresenta um intermediário, a antrona (ANT), e pode ser escrita como:

$$AN \overset{k_1}{\rightarrow} ANT \overset{k_2}{\rightarrow} AQ$$

Usando uma concentração inicial de antraceno de 0,025 mol/L, determine a distribuição de produtos num reator batelada isotérmico de volume constante quando a concentração de ANT atinge seu valor máximo a 95°C. $k_1 = 0,0424\ min^{-1}$ e $k_2 = 0,0224\ min^{-1}$.

Solução

Balanços molares:

$$\frac{dN_{AN}}{dt} = -k_1 C_{AN} V$$

$$C_{AN} = C_{AN}\ \ exp(-k_1 t)$$

$$\frac{dN_{ANT}}{dt} = k_1 C_{AN} V - k_2 C_{ANT} V$$

$$\frac{dC_{ANT}}{dt} = k_1 C_{AN0} exp(-k_1 t) - k_2 C_{ANT}$$

$$\frac{dC_{ANT}}{dt} + k_2 C_{ANT} = k_1 C_{AN0} exp(-k_1 t)$$

Trata-se de uma equação diferencial ordinária linear homogênea, cuja forma é:

$\frac{dy}{dx} + p(x)y = r(x)$ ; E a solução é $y = exp(-h)[\int rexp(h)dx + C]$

Sendo $h = \int pdx$ e C uma constante de integração
Assim, obtém-se:

$$h = \int k_2 dt = k_2 t$$

$$C_{ANT} = exp(-k_2 t)[\int k_1 C_{AN0} exp(-k_1 t) exp(k_2 t) dt + C]$$

$$C_{ANT} = k_1 C_{AN0} exp(-k_2 t)\{\int exp[(k_2 - k_1)t] dt + C\}$$

$$C_{ANT} = k_1 C_{AN0} exp(-k_2 t)\left\{\frac{exp[(k_2-k_1)t]}{(k_2-k_1)} + C\right\}$$

Sabe que em t=0 ➔ $C_{ANT0}$= 0:

$$0 = k_1 C_{AN0} exp(-k_2 x0)\left\{\frac{exp[(k_2-k_1)0]}{(k_2-k_1)} + C\right\}$$

$$C = -\frac{1}{(k_2-k_1)} = -\frac{1}{(0{,}0224- \ ,0424)} = 50$$

$$C_{ANT} = 0{,}0424x0{,}025exp(-0{,}0224t)\left\{\frac{exp[-0{,}02 \ ]}{-0{,}02} + 50\right\}$$

No ponto de máximo, $\frac{dC_{ANT}}{dt} = 0$:

$$0 = k_1 C_{AN0} exp(-k_1 t) - k_2 C^*_{ANT}$$

$$t = -\frac{1}{k_1} ln\left(\frac{k_2 C^*_{ANT}}{k_1 C_{AN}}\right)$$

$$C^*_{ANT} = 0{,}0424x0{,}025exp\left(0{,}0224\frac{1}{0{,}0424} ln\left(\frac{0{,}0224 \ \ ^*_{ANT}}{1{,}06x1 \ \ ^{-3}}\right)\right)\left\{\frac{exp\left[0{,}02\frac{1}{0{,}0424} ln\left(\frac{0{,}0224C^*_{ANT}}{1{,}06 \ \ ^{-3}}\right)\right]}{-0{,}02} + 50\right\}$$

Por tentativas:

$$C^*_{ANT} = 0{,}0132 \ \frac{mol}{L}$$

Que corresponde ao tempo: $t = -\frac{1}{0{,}0424} ln\left(\frac{0{,}0224x \ ,0132}{1{,}06x1 \ \ ^{-3}}\right) = 30{,}11 \ min$

No ponto de máximo, a concentração de antraceno é:

$$C_{AN} = 0{,}025exp(-0{,}0424x30{,}11) = 6{,}97x10^{-3}\frac{mol}{L}$$

A concentração de antraquinona pode ser obtida por diferença, como segue:

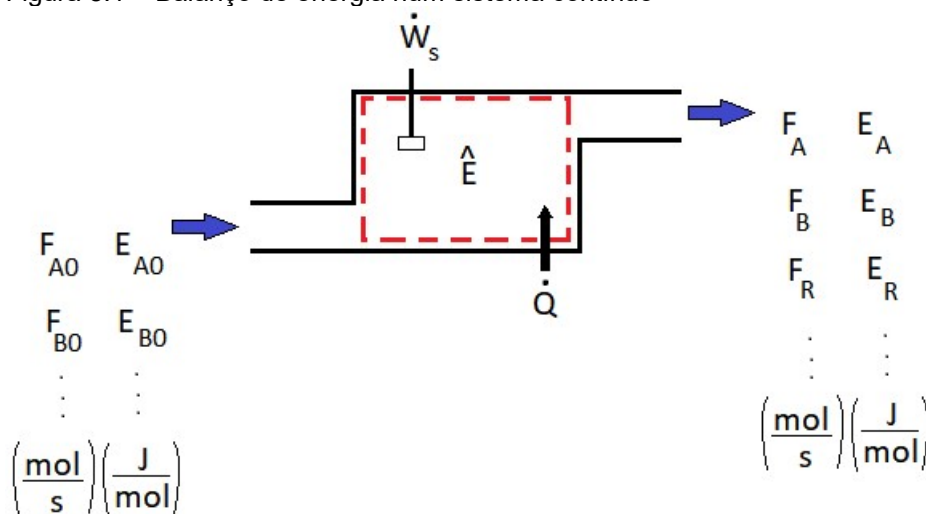
$$C_{AQ} = C_{AN0} - C_{AN} - C^*_{ANT} = 0{,}025 - 6{,}97x10^{-3} - 0{,}0132 = 4{,}83x10^{-3}\frac{mol}{L}$$

# AULA 8 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS I:

## Balanço de energia

As equações de balanço representam uma ferramenta muito importante na vida do engenheiro químico. Nos capítulos anteriores, todo o desenvolvimento das equações de projeto de cada reator e cada tipo de reação foi baseado no balanço molar. Até então, foram estudados processos isotérmicos. No entanto, existem casos em que pode ocorrer variação de temperatura a longo da reação química, de forma que o estudo dos efeitos térmicos no reator se torna necessário. Neste capítulo será introduzido o balanço de energia, que é uma ferramenta tão importante quanto o balanço molar, quando se torna necessário o estudo dos efeitos térmicos.

O balanço de energia advém da primeira Lei a Termodinâmica, a qual afirma que a energia se conserva, ou seja, o acúmulo de energia em um sistema é a resultante de interações de calor e trabalho através das fronteiras deste sistema. No presente capítulo, esta lei será estendida para sistemas contínuos, particularmente, reatores do tipo CSTR e PFR. A linha tracejada no esquema da Figura 8.1 denota o volume de controle no qual será realizado o balanço de energia.

Figura 8.1 – Balanço de energia num sistema contínuo

No esquema da Figura 8.1, os símbolos ‘Ê’ e ‘E’ representam a energia na forma de grandeza extensiva e intensiva, respectivamente. Em outras palavras, ‘Ê’ é o valor da energia total contida numa determinada quantidade de matéria (compreendida no volume de controle da Figura 8.1, por exemplo) e possui unidades de energia (J, cal, etc); enquanto que ‘E’ é uma propriedade da substância ou mistura que representa a energia por unidade de mol (J/mol, cal/mol, etc). Portanto, a propriedade intensiva (E) de um dado componente, multiplicada pela vazão molar do mesmo, fornece a quantidade de energia que este componente carrega no fluxo. Assim, somando-se as contribuições energéticas de cada componente da mistura, obtém-se a taxa total de energia transportada pela mesma. Isto pode ser observado nos fluxos de entrada e saída

representados na Figura 8.1. Além da interação energética gerada pela própria mistura reacional, também pode haver fornecimento ou retirada de calor através das paredes do reator $(\dot{Q})$ e interações energéticas através de trabalho $(\dot{W})$. Todas estas contribuições deverão ser contabilizadas no balanço de energia e serão responsáveis pela existência ou não de acúmulo de energia $\left(\frac{d\hat{E}}{dt}\right)$ no volume de controle em questão, como mostrado na equação (8.1).

$$\frac{d\hat{E}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}E_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i E_i \quad (8.1)$$

Esta equação não se encontra numa forma adequada em termos de aplicação. Cada termo da equação (8.1) será trabalhado de forma que a mesma possa ser reescrita em função de propriedades e variáveis acessíveis.

## 8.1. Avaliando o termo de trabalho $(\dot{W})$

Dentre os trabalhos envolvidos neste tipo de sistema, encontram-se o trabalho de eixo $(\dot{W}_s)$, que pode se referir a um agitador ou uma turbina, por exemplo, e o trabalho de escoamento $(\dot{W}_{escoamento})$ atrelado ao fluido durante o fluxo. O fluido pode ter uma expansão ou contração de volume, o que também pode afetar sua pressão. Isso requer energia na forma de trabalho, o qual é chamado trabalho de escoamento ou trabalho de expansão $(P\bar{V})$. Ao se multiplicar a pressão do fluido $\left(P \; em \; \frac{N}{m^2}\right)$ pelo seu volume específico $\left(\bar{V} \; em \; \frac{m^3}{mol}\right)$, obtém-se uma grandeza cuja unidade é $\frac{J}{mol}$. Esta grandeza também pode ser vista como uma propriedade intensiva do fluido, sendo que, seu valor muda à medida que o fluido realiza ou recebe trabalho de escoamento. Assim, o trabalho pode ser equacionado como:

$$\dot{W} = \dot{W}_{escoamento} + \dot{W}_s \quad (8.2)$$

$$\dot{W} = \left[\sum_{i=1}^{n} F_{i0}P\bar{V}_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i P\bar{V}_i\right] + \dot{W}_s \quad (8.3)$$

O termo entre colchetes na equação (8.3) tem unidades de energia/tempo e representa o trabalho de escoamento que ocorre quando o fluido passa das condições de alimentação para as condições de saída do reator. Substituindo (8.3) em (8.1):

$$\frac{d\hat{E}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_S + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}(E_{i0} + P\bar{V}_{i0}) - \sum_{i=1}^{n} F_i(E_i + P\bar{V}_i) \quad (8.4)$$

## 8.2. Avaliando o termo de energia $(E_i)$

A variável $E_i$ compreende os diversos tipos de energia que possam estar contidas no fluido tais como energia interna, cinética, potencial, elétrica, magnética, luminosa, dentre outras, conforme mostrado na equação (8.5).

$$E_i = U_i + \frac{u_i^2}{2} + gz_i + outras \qquad (8.5)$$

No entanto, em estudos envolvendo reatores químicos, a energia mais importante a ser considerada é a energia interna (U). Esta energia está diretamente associada a temperatura do fluido, a qual afeta a velocidade específica da reação (k). Assim, as demais energias podem ser desprezadas em relação à energia interna, ficando:

$$E_i = U_i \qquad (8.6)$$

Da Termodinâmica, a propriedade entalpia é definida como:

$$H_i = U_i + P\bar{V}_i \qquad \left(\frac{J}{mol}\right) \qquad (8.7)$$

Substituindo (8.6) e (8.7) em (8.4):

$$\frac{d\hat{E}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_S + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_iH_i \qquad (8.8)$$

Para processos em estado estacionário, não há acúmulo $\left(\frac{d\hat{E}}{dt} = 0\right)$ e a equação (8.8) pode ser reescrita como:

$$\dot{Q} + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_iH_i = 0 \qquad (8.9)$$

O termo $\dot{W}_S$ foi desconsiderado pois, em geral, trabalho de eixo (ex.: agitador mecânico), não produz efeito térmico considerável.

## 8.3. Calor de reação ($\Delta H_{Rx}$)

Como as entalpias das correntes de entrada e saída do reator nem sempre são dados fáceis de serem obtidos é conveniente reescrever a equação (8.9) em termos do calor de reação, $\Delta H_{Rx}$, que é uma informação mais acessível. Para isto será considerada a reação genérica a seguir:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (8.10)$$

Dividindo todos os coeficientes estequiométricos por 'a':

$$A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D \qquad (8.11)$$

Levando em conta a possível alimentação de inertes ao reator, os termos de entrada e saída apresentados na equação (8.9) podem ser escritos como:

$$\sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} = F_{A0}H_{A0} + F_{B0}H_{B0} + F_{C0}H_{C0} + F_{D0}H_{D0} + F_{I0}H_{I0} \qquad (8.12)$$

$$\sum_{i=1}^{n} F_i H_i = F_A H_A + F_B H_B + F_C H_C + F_D H_D + F_I H_I \qquad (8.13)$$

Sabe-se que:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \qquad (1.5)$$

$$F_B = F_{A0}\left(\theta_B - \frac{b}{a}X_A\right) \qquad \theta_B = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} \qquad (1.6)$$

$$F_C = F_{A0}\left(\theta_C + \frac{c}{a}X_A\right) \qquad \theta_C = \frac{F_{C0}}{F_{A0}} \qquad (1.7)$$

$$F_D = F_{A0}\left(\theta_D + \frac{d}{a}X_A\right) \qquad \theta_D = \frac{F_{D0}}{F_{A0}} \qquad (1.8)$$

$$F_I = F_{A0}\theta_I \qquad \theta_D = \frac{F_{I0}}{F_{A0}} \qquad (8.14)$$

Assim, pode-se calcular a diferença de fluxos de energia combinando as equações (8.12) – (8.14) e (1.5) – (1.8), como segue:

$$\sum_{i=1}^{n} F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = F_{A0}[(H_{A0} - H_A) + (H_{B0} - H_B)\theta_B + (H_{C0} - H_C)\theta_C + (H_{D0} - H_D)\theta_D + (H_{I0} - H_I)\theta_I] - \left(\frac{d}{a}H_D + \frac{c}{a}H_C - \frac{b}{a}H_B - H_A\right) F_{A0} X_A \qquad (8.15)$$

A entalpia de reação (ou calor de reação) é definida como:

$$\Delta H_{Rx} = \frac{d}{a}H_D + \frac{c}{a}H_C - \frac{b}{a}H_B - H_A \qquad (8.16)$$

As entalpias descritas em (8.16) referem-se à temperatura de saída. Desta forma, (8.15) pode ser reescrita como:

$$\sum_{i=1}^{n} F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = F_{A0}[(H_{A0} - H_A) + (H_{B0} - H_B)\theta_B + (H_{C0} - H_C)\theta_C + (H_{D0} - H_D)\theta_D + (H_{I0} - H_I)\theta_I] - \Delta H_{Rx} F_{A0} X_A \qquad (8.17)$$

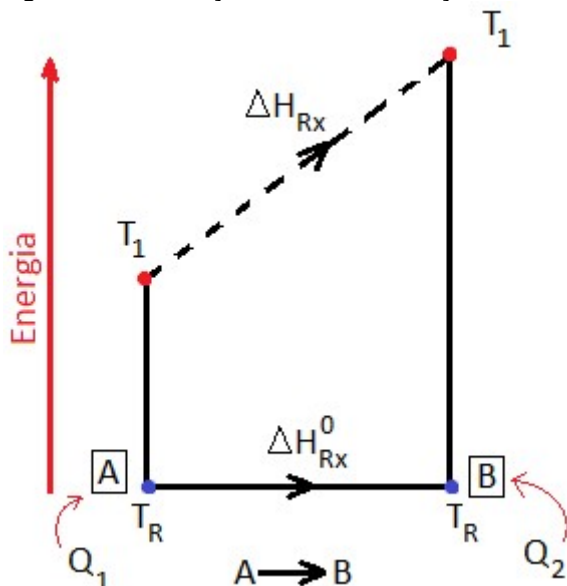
E o balanço de energia (eq. 8.9) fica:

$$\dot{Q} + F_{A0} \sum_{i=1}^{n} (H_{i0} - H_i)\theta_i - \Delta H_{Rx} F_{A0} X_A = 0 \qquad (8.18)$$

## 8.3. Entalpia padrão de reação ($\Delta H_{Rx}^0$)

As entalpias de cada reação podem ser encontradas na literatura referente a reações químicas ou referências mais gerais de química e engenharia química (ex.: Perry – Manual de Engenharia Química). No entanto, dependendo da reação, o calor de reação pode variar consideravelmente com a temperatura. Assim, estes valores são disponibilizados para uma dada temperatura padrão, que costuma ser 25°C. Esta temperatura é chamada de temperatura de referência ($T_R$). No entanto, se a reação será estudada a uma temperatura

diferente da temperatura de referência, o calor de reação, $\Delta H_{Rx}$, poderá ser diferente do calor de reação padrão ($\Delta H^0_{Rx}$). Isto acontece, pois a energia necessária para mudar a temperatura dos reagentes de $T_R$ para uma outra temperatura, $T_1$, pode ser diferente da energia necessária para mudar a temperatura dos produtos de $T_R$ para $T_1$. A Figura 8.2 ilustra este efeito para uma reação A ➔ B.

Figura 8.2 – Variação do calor de reação com a temperatura.

A Figura 8.2 mostra um exemplo no qual o reagente 'A' possui um calor específico menor do que o do produto 'B' ($C_{PA} < C_{PB}$). Isto significa que um determinado número de mols de 'B', para atingir uma dada temperatura, $T_1$, requer uma quantidade de calor, $Q_2$, maior em relação à quantidade de calor requerida pelo mesmo número de mols de 'A' ($Q_1$) para atingir a mesma temperatura ($T_1$). Esta diferença de calores específicos faz com que o calor de reação à temperatura $T_1$ seja diferente do calor de reação à temperatura $T_R$, como pode ser observado geometricamente na Figura 8.2. O Calor de reação padrão pode ser escrito como:

$$\Delta H^0_{Rx} = \frac{d}{a} H^0_D + \frac{c}{a} H^0_C - \frac{b}{a} H^0_B - H^0_A \quad (8.19)$$

Da termodinâmica sabe-se que a variação de entalpia se relaciona com a variação de temperatura da seguinte forma:

$$\Delta H = \int C_P dT \quad (8.20)$$

Aplicando a equação (8.20) para um dado componente 'i' considerando a variação de temperatura desde $T_R$ até uma temperatura genérica, T, obtém-se:

$$H_i(T) = H^0_i(T_R) + \int_{T_R}^{T} C_{Pi} dT \quad (8.21)$$

A rigor, o calor específico ($C_P$) varia com a temperatura. Porém, na maioria dos casos, esta variação pode ser desprezada. Na presente dedução, o $C_P$ será considerado constante, e a equação (8.21) pode ser integrada facilmente, como segue.

$$H_i(T) = H_i^0(T_R) + C_{Pi}(T - T_R) \quad (8.22)$$

Assim, de (8.16) e (8.22), o calor de reação numa dada temperatura, T, pode ser equacionado como:

$$\Delta H_{Rx} = \left(\frac{d}{a}H_D^0 + \frac{c}{a}H_C^0 - \frac{b}{a}H_B^0 - H_A^0\right) + \left(\frac{d}{a}C_{PD} + \frac{c}{a}C_{PC} - \frac{b}{a}C_{PB} - C_{PA}\right)(T - T_R) \quad (8.23)$$

A relação entre $C_P$s de reagentes e produtos que aparece na equação (8.23) é nomeada $\Delta C_P$:

$$\Delta C_P = \frac{d}{a}C_{PD} + \frac{c}{a}C_{PC} - \frac{b}{a}C_{PB} - C_{PA} \quad (8.24)$$

Substituindo (8.19) e (8.24) em (8.23), obtém-se:

$$\Delta H_{Rx} = \Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R) \quad (8.25)$$

A diferença entre as entalpias de saída e entrada pode ser equacionada fazendo-se uso de (8.21), como segue:

$$H_i - H_{i0} = \left(H_i^0 + \int_{T_R}^{T} C_{Pi}dT\right) - \left(H_i^0 + \int_{T_R}^{T_{i0}} C_{Pi}dT\right) = C_{Pi}(T - T_{i0}) \quad (8.26)$$

Substituindo (8.25) e (8.26) em (8.18), obtém-se a forma final da equação de balanço de energia para estado estacionário em função da temperatura, conversão, calores específicos e calor de reação.

$$\dot{Q} - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X_A = 0 \quad (8.27)$$

## 8.4. Constante de equilíbrio $(K_C)$

A constante de equilíbrio em termos de concentração ($K_C$) se relaciona com a constante de equilíbrio em termos de pressão parcial ($K_P$) através da equação (8.28).

$$K_C = \frac{K_P}{(RT)^\gamma} \quad (8.28)$$

$$\gamma = d + c - b - a \quad (8.29)$$

Da Termodinâmica, pode-se escrever a equação de van't Hoff da seguinte forma:

$$\frac{dln(K_P)}{dT} = \frac{\Delta H_{Rx}}{RT} \quad (8.30)$$

Considerando $\Delta C_P$ desprezível, substituindo (8.25) e (8.28) em (8.30) e integrando, obtém-se:

$$K_C(T_2) = K_C(T_1)exp\left[\frac{\Delta H_{Rx}^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (8.31)$$

A equação (8.31) é válida para $\Delta C_P = 0$. Para casos em que o $\Delta C_P$ é diferente de zero, a integração da equação (8.30) resultará na equação (8.32).

$$ln\frac{[K_P(T_2)]}{[K_P(T_1)]} = \frac{\Delta H_{Rx} - T_R \Delta C_P}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{\Delta C_P}{R} ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (8.32)$$

## 8.5. Exercícios resolvidos

8.5.1) Um CSTR adiabático de 10000 L irá operar a reação em fase gasosa $A \rightleftarrows R$, com vazão de alimentação de 50000 L/h (a 1 atm e 300°C) contendo 40 mol% de 'A' e 60 mol% de inerte.
a) Qual será a conversão de 'A' e a temperatura na saída do reator?
b) Para que o reator opere a 300°C, qual deverá ser a temperatura de alimentação?
DADOS:
$K_C = 4{,}19\ (a\ 300°C)$; $\Delta H_{Rx} = 3500\ \frac{cal}{mol}$ (independente da temperatura); $C_{PI} = 7\ \frac{cal}{mol\ K}$; $C_{PA} = C_{PR} = 17{,}5\ \frac{cal}{mol\ K}$; $(-r_A) = k_d\left(C_A - \frac{C_R}{K_C}\right)$; $E = 3000\ \frac{cal}{mol}$ $k_d = 14{,}9\ h^{-1}$ (a 300°C).

<u>Solução</u>

a) No projeto de reatores que envolvem efeitos térmicos, além do balanço molar, deve ser levado em conta o balanço de energia. As duas equações resultantes destes balanços podem ser aplicadas para o sistema em questão, como segue:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0}v_0X_A}{k_d\left(C_A - \frac{C_R}{K_P}\right)} = \frac{C_{A0}v_0X_A(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0T}{PT_0}}{k_d\left[C_{A0}(1-X_A) - \frac{C_{A0}X_A}{K_C}\right]} \quad \text{(Balanço molar)}$$

$$\dot{Q} - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X_A = 0 \quad \text{(Balanço de energia)}$$

Além dos dados fornecidos no enunciado, o balanço molar requer os valores de $C_{A0}$, $\varepsilon_A$, $k_d$ e $K_C$ que são calculados como segue:

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{0{,}4x1}{0{,}082x573} = 8{,}51x10^{-3}\frac{mol}{L}$$

$$\varepsilon_A = y_{A0}\delta = 0{,}4x\frac{(1-1)}{1} = 0$$

Pela Lei de Arrhenius: $k_d = 14{,}9\exp\left[\frac{3000}{R}\left(\frac{1}{573} - \frac{1}{T}\right)\right] = 14{,}9\exp\left[1510\left(\frac{1}{573} - \frac{1}{T}\right)\right]$

Utilizando a equação (8.31): $K_C = 4{,}19\exp\left[\frac{3500}{1{,}987}\left(\frac{1}{573} - \frac{1}{T}\right)\right]$

Além dos dados fornecidos no enunciado, o balanço de energia requer os valores de $F_{A0},\ \theta_A\ e\ \theta_I$, que são calculados como segue:

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 = 8{,}51x10^{-3}x50000 = 425{,}5\frac{mol}{h}$$

O valor de $\theta$ para o reagente limitante é sempre 1: $\theta_A = 1$

$$\theta_I = \frac{C_{I0}}{C_{A0}} = \frac{y_{I0}}{y_{A0}} = \frac{0{,}6}{0{,}4} = 1{,}5$$

Como o reator é adiabático, não há troca de calor pelas paredes: $\dot{Q} = 0$
O enunciado do problema informa que o $\Delta\mathrm{H_{Rx}}$ é independente da temperatura, portanto:

$$\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R) = \Delta\mathrm{H_{Rx}} = 3500\ \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}}\ \text{(constante)}$$

Considerando que não há variação de pressão ao longo do reator e substituindo os dados nas equações de balanço:

$$10000 = \frac{425{,}5X_A\frac{T}{573}}{14{,}9\exp\left[1510\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{\mathrm{T}}\right)\right]\left[8{,}51x1\;^{-3}(1-X_A)-\frac{8{,}51x1\;^{-3}X_A}{4{,}19\exp\left[\frac{3500}{1{,}987}\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{\mathrm{T}}\right)\right]}\right]}$$

$$-425{,}5(1x17{,}5 + 1{,}5x7)(T - 573) - 3500x425{,}5X_A = 0 \ \Rightarrow\ X_A = 8x10^{-3}(573 - T)$$

Um reator pode ter correntes distintas em sua alimentação. Por isso, aparece o termo $T_{i0}$ no somatório de componentes do balanço de energia. Este termo é escrito desta forma, pois cada componente ‘i’ pode advir de diferentes correntes com diferentes temperaturas. No entanto, se todos os componentes são alimentados pela mesma corrente, não há porque fazer a distinção para cada componente no somatório. Assim, o termo $T_{i0}$ passa a ser chamado de $T_0$. No presente caso, ambos os reagentes se encontram na mesma corrente. Por isso, o termo $(T - 573)$, que aparece na equação acima, foi colocado em evidência.

Desta forma, têm-se um sistema com 2 equações e duas incógnitas ($T$ e $X_A$). Este sistema pode ser resolvido substituindo a expressão do balanço de energia no balanço molar, obtendo-se:

$$10000 = \frac{425{,}5x8x1\;^{-3}(573-T)\frac{T}{573}}{14{,}9\exp\left[1510\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{\mathrm{T}}\right)\right]\left\{8{,}51x10^{-3}[1-8x10^{-3}(573-T)]-\frac{8{,}51x10^{-3}x8x10^{-3}(573-T)}{4{,}19\exp\left[\frac{3500}{1{,}987}\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{\mathrm{T}}\right)\right]}\right\}}$$

Nesta equação, a única incógnita é a temperatura (T), porém, não é possível isolá-la. Assim sendo, resolve-se o problema através do método iterativo, ou seja, estimando valores para T até obter a resposta 10000.

$$\mathrm{T} = 503{,}2\ \mathrm{K}\ (230{,}2\ °\mathrm{C})$$

Substituindo no balanço de energia:

$$X_A = 8x10^{-3}(573 - 503{,}2) = 0{,}5584$$

b) Repete-se o procedimento adotado no item ‘a’, porém, fixando a temperatura de saída (T) em 300°C (573K) e deixando a temperatura de alimentação ($T_0$) como incógnita. Do balanço molar obtém-se:

$$10000 = \frac{425{,}5X_A\frac{573}{T_0}}{14{,}9\exp\left[1510\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{573}\right)\right]\left[8{,}51x10^{-3}(1-X_A)-\frac{8{,}51x10^{-3}X_A}{4{,}19\exp\left[\frac{3500}{1{,}987}\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{573}\right)\right]}\right]}$$

Do balanço de energia:

$$-425{,}5(1x17{,}5+1{,}5x7)(573-T_0)-3500x425{,}5xX_A=0$$

$$T_0=573+125X_A$$

Substituindo no balanço molar:

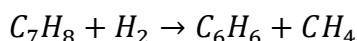
$$10000=\frac{425{,}5X_A\left(\frac{573}{573-125X_A}\right)}{14{,}9\exp\left[1510\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{573}\right)\right]\left[8{,}51\quad{}^{-3}(1-X_A)-\frac{8{,}51x1\quad{}^{-3}X_A}{4{,}19\exp\left[\frac{3500}{1{,}987}\left(\frac{1}{573}-\frac{1}{573}\right)\right]}\right]}$$

Pelo método iterativo:

$$X_A=0{,}653$$

$$T_0=573+125x0{,}653=654{,}6\,K\ \ (381{,}6\,°C)$$

8.5.2) A hidrodealquilação é uma reação que pode ser usada para converter tolueno em benzeno, que normalmente é mais valioso que o tolueno. A reação é:

$$C_7H_8+H_2\rightarrow C_6H_6+CH_4$$

Cuja taxa de consumo do tolueno pode ser escrita como:

$$(-r_T)=k_TC_{H_2}^{0,5}C_{C_7H_8};\qquad k_T=3{,}5x10^{10}exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\ \frac{L^{0,5}}{mol^{0,5}s};\quad E=50900\ \frac{cal}{mol}$$

Admitir: Reator tubular ideal (PFR); calor de reação igual a -12,9 kcal/mol, independente da temperatura; calores específicos de todos os componentes igual a 36 cal/(mol K), alimentação de 2000 mol/h de uma mistura 50 mol% tolueno e 50 mol% $H_2$; condições de alimentação: $T_0$ = 850 °C, P= 1 atm.

a) Se o reator for operado isotermicamente a 850°C, qual será o volume necessário para atingir uma conversão de 50% na saída?

b) Caso o reator seja operado adiabaticamente, qual será o volume necessário para atingir a mesma conversão de 50%?

c) Explique a diferença entre volumes obtidos nos itens 'a' e 'b'.

Solução

a) Aplicando a equação de projeto para um PFR isotérmico:

$$V=F_{T0}\int_0^{X_T}\frac{dX_T}{(-r_T)}=F_{T0}\int_0^{X_T}\frac{(1+\varepsilon_TX_T)^{1,5}\left(\frac{P_0T}{PT_0}\right)^{1,5}dX_T}{k_TC_{T0}^{1,5}(1-X_T)^{1,5}}$$

Calculando as variáveis:

$$k_T=3{,}5x10^{10}exp\left(\frac{-5090}{1{,}987x1123}\right)=4{,}34\ \ \frac{L^{0,5}}{mol^{0,5}s}$$

$$C_{T0}=\frac{y_{T0}P}{RT}=\frac{0{,}5x1}{0{,}082x1123}=5{,}43x10^{-3}$$

$\varepsilon_T = 0{,}5x\frac{(1+1-1-1)}{1} = 0$

$F_{T0} = y_{T0}F_0 = 0{,}5x2000 = 1000\ \frac{mol}{h} = 0{,}278\frac{mol}{s}$

Considerando pressão constante e substituindo na equação de balanço:

$$V = \frac{0{,}278}{4{,}34x(5{,}43x10^{-3})^{1{,}5}}\int_0^{X_T}(1-X_T)^{-1{,}5}dX_T$$

Aplicando a integral B5:

$$V = 160{,}1\frac{(1-X_T)^{-0{,}5}}{-1x(-0{,}5)}\Big|_0^{X_T} = 160{,}1\left[\frac{(1-0{,}5)^{-0{,}5}}{0{,}5} - \frac{(1-0)^{-0{,}5}}{0{,}5}\right] = 132{,}6\ L$$

b) No processo adiabático, a temperatura irá variar ao longo do reator e a equação de balanço molar pode ser reescrita da seguinte forma:

$$V = F_{T0}\int_0^{X_T}\frac{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1{,}5}dX_T}{k_T C_{T0}^2(1-X_T)^2}$$ (balanço molar)

Sendo que: $k_T = 3{,}5x10^{10}exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ (Lei de Arrhenius)

Esta equação não pode ser integrada diretamente, pois a temperatura é uma função da conversão. Esta função pode ser obtida através do balanço de energia, como segue.

$$\dot{Q} - F_{T0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)]F_{T0}X_T = 0$$

Sabe-se que:
O reator é adiabático: $\dot{Q} = 0$
O calor de reação independe da temperatura: $\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R) = \Delta \mathrm{H_{Rx}} = -12900\ \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}}$ (cte)

$$\theta_T = 1;\ \ \theta_{H_2} = \frac{C_{H_20}}{C_{T0}} = \frac{y_{H_20}}{y_{T0}} = \frac{0{,}5}{0{,}5} = 1$$

Rearranjando:

$$-\Delta \mathrm{H_{Rx}}X_T = \left(\theta_T C_{PT} + \theta_{H_2}C_{PH_2}\right)(T - T_0)$$

$$T = T_0 - \frac{\Delta \mathrm{H_{Rx}}X_T}{\left(\theta_T C_{PT} + \theta_{H_2}C_{PH_2}\right)} = 1123 - \frac{-12900X_T}{(1x36+1x36)}$$

$T = 1123 + 179{,}2X_T$ (balanço de energia)

A Lei de Arrhenius e o balanço de energia podem ser substituídos no balanço molar, como segue:

$$V = \int_0^{X_T}\frac{F_{T0}\left(\frac{1123+179{,}2X_T}{T_0}\right)^{1{,}5}dX_T}{3{,}5x10^{10}exp\left[\frac{-E}{R(1123+179{,}2X_T)}\right]C_{T0}^{1{,}5}(1-X_T)^{1{,}5}}$$

Trata-se de uma função cuja solução analítica não é simples como as soluções das integrais mostradas nos apêndices A e B. Neste caso, é mais viável trabalhar com um método numérico, o qual fornece uma solução aproximada para este tipo de integral. O Apêndice C apresenta o método de Simpson, o qual foi aplicado ao presente problema, como mostrado a seguir.

$V = \int_{X_{T0}}^{X_{T3}} f(X_T)dX_T$ sendo que: $f(X_T) = \frac{F_{T0}\left(\frac{1123+179,2X_T}{T_0}\right)^{1,5}}{3,5x10^{10}exp\left[\frac{-E}{R(1123+179,2X_T)}\right]C_{T0}^{1,5}(1-X_T)^{1,5}}$

Solução por regra de Simpson: $V = \frac{3}{8}h[f(X_{T0}) + 3f(X_{T1}) + 3f(X_{T2}) + f(X_{T3})]$

$h = \frac{X_{T3}-X_{T0}}{3} = \frac{0,5-0}{3} = 0,167$

$\underline{X_{T0} = 0}$

$f(X_{T0}) = \frac{0,278\left(\frac{1123+179,2x0}{1123}\right)^{1,5}}{3,5x10^{10}exp\left[\frac{-50900}{1,987(1123+179,2x0)}\right](5,43x1\ \ ^{-3})^{1,5}(1-0)^{1,5}} = 160,15\ L$

$\underline{X_{T1} = 0,167}$

$f(X_{T1}) = \frac{0,278\left(\frac{1123+179,2x0,167}{1123}\right)^{1,5}}{3,5x10^{10}exp\left[\frac{-50900}{1,987(1123+179,2x0,167)}\right](5,43x1\ \ ^{-3})^{1,5}(1-0,167)^{1,5}} = 121,2\ L$

$\underline{X_{T2} = 0,333}$

$f(X_{T2}) = \frac{0,278\left(\frac{1123+179,2x0,333}{1123}\right)^{1,5}}{3,5x10^{10}exp\left[\frac{-5090}{1,987(1123+179,2x0,333)}\right](5,43x1\ \ ^{-3})^{1,5}(1-0,333)^{1,5}} = 100,5\ L$

$\underline{X_{T3} = 0,5}$

$f(X_{T3}) = \frac{0,278\left(\frac{1123+179,2x0,5}{1123}\right)^{1,5}}{3,5x10^{10}exp\left[\frac{-50900}{1,987(1123+179,2x0,5)}\right](5,43x1\ \ ^{-3})^{1,5}(1-0,5)^{1,5}} = 94,17\ L$

$V = \frac{3}{8}x0,167[160,15\ + 3x121,2 + 3x100,5 + 94,17]$

$V = 57,6\ L$

c) Operando o reator adiabaticamente (item b) faz com que o volume necessário para atingir uma conversão de 50% seja reduzido a menos da metade quando comparado ao volume do reator isotérmico (item a). Como a reação é exotérmica, o calor gerado é contido no reator adiabático, aumentando a temperatura da mistura ao longo do tubo. Isto causa um aumento na velocidade da reação através do 'k', de acordo com a Lei de Arrhenius. Este aumento na velocidade da reação faz com que seja necessário um reator com menor volume para atingir a mesma conversão do reator isotérmico.

# AULA 9 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS II:

## Reatores contínuos com troca térmica

No capítulo anterior foi deduzida a equação do balanço de energia, que correlaciona a temperatura da mistura reacional com a conversão do reagente limitante:

$$\dot{Q} - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^{0} + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X_A = 0 \qquad (8.27)$$

Até então foram estudados casos mais simples, nos quais o reator é adiabático $(\dot{Q} = 0)$. Nesta aula serão vistos problemas em que há troca térmica através das paredes de um reator contínuo (camisa de aquecimento ou resfriamento) ou através de uma serpentina imersa no meio reacional. Em ambos os casos, haverá um fluido que passará pelo interior da camisa (ou da serpentina), que será chamado de fluido refrigerante e será responsável por remover ou fornecer calor ao meio reacional. Utilizando os conceitos de transferência de calor pode-se equacionar o termo de troca térmica, $\dot{Q}$, como segue:

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) \qquad (9.1)$$

Na equação (9.1), 'U' é o coeficiente global de troca térmica, que leva em conta os coeficientes de transferência de calor através da parede do reator e dos fluidos; 'A' é a área de troca térmica e $(T_a - T)$ é a força motriz que permite a transferência de calor entre os fluidos quente e frio, sendo que $T$ é a temperatura da mistura reacional e $T_a$ é a temperatura do fluido da camisa (ou serpentina). Assim, a equação de balanço de energia para estado estacionário pode ser reescrita como:

$$UA(T_a - T) - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^{0} + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X_A = 0 \qquad (9.2)$$

Quando se estuda uma reação num reator já existente, cujo volume e área de troca térmica são conhecidos, o método de resolução é o mesmo que aquele apresentado nos exercícios resolvidos da Aula 8. Tendo a equação de balanço molar para o reator (equações de projeto do CSTR ou PFR), o balanço de energia com troca térmica (9.2), e os dados da mistura reacional, o problema consiste na resolução de um sistema de equações algébricas: duas equações (balanços molar e de energia) e duas incógnitas (T e $X_A$). Esta solução analítica simples pode ser alcançada quando se tem $T_a$ constante. Para casos em que a temperatura do fluido da camisa de um reator tubular varia à medida que este fluido escoa, deve-se efetuar um novo balanço de energia, usando a camisa como volume de controle. Há também casos em que se deseja determinar o volume de um PFR encamisado, que é uma situação em que não se tem o valor da área de troca térmica (A). Nestes casos mais complexos não é possível trabalhar com a equação (9.2), mas sim, com equações de balanço na forma diferencial que leve em conta a variação de temperatura em função do volume (ou comprimento) do reator tubular, conforme descrito nos itens a seguir.

## 9.1. Balanço molar num PFR

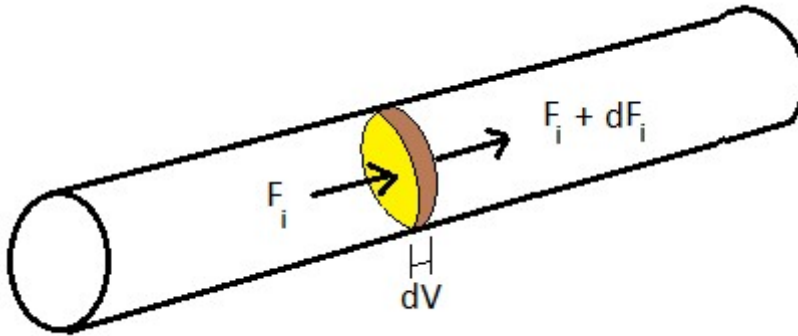
Considere a reação genérica:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \tag{9.3}$$

Define-se a variável $\nu_i$ como a relação entre o coeficiente do componente 'i' e do reagente limitante A, sendo negativa para reagentes e positiva para produtos, como segue.

$$\nu_A = -\frac{a}{a} = -1; \quad \nu_B = -\frac{b}{a}; \quad \nu_C = +\frac{c}{a}; \quad \nu_D = +\frac{d}{a} \tag{9.4}$$

O Balanço molar para o componente genérico 'i' (reagente ou produto) num elemento de volume dV no PFR é representado a seguir.

Figura 9.1 – Balanço molar no volume de controle dV.

$$F_i - (F_i + dF_i) + \nu_i(-r_A)dV = 0 \tag{9.5}$$

$$\frac{dF_i}{dV} = \nu_i(-r_A) \tag{9.6}$$

## 9.2. Balanço de energia num PFR

O balanço de energia para o elemento de volume dV deve ser realizado considerando os fluxos de entrada e saída de energia devido ao escoamento da mistura reacional bem como a transferência de calor através das paredes do reator, como mostrado na Figura 9.2.

Derivando-se a equação 9.1, obtém-se:

$$\frac{d\dot{Q}}{dA} = U(T_a - T) \tag{9.7}$$

Define-se a área específica (a) como a área de troca térmica do reator dividida pelo volume do mesmo:

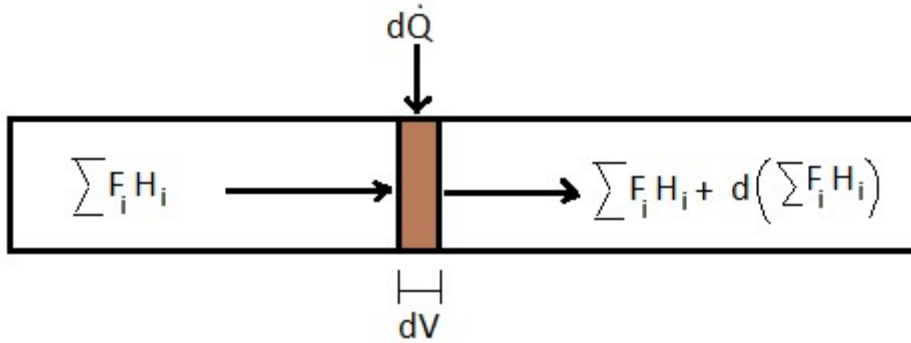
$$a = \frac{A}{V} \tag{9.8}$$

Derivando:

$$dA = adV \tag{9.9}$$

Substituindo em (9.7):

$$d\dot{Q} = Ua(T_a - T)dV \tag{9.10}$$

Figura 9.2 – Balanço de energia no volume de controle dV.

Aplicando o balanço de energia para estado estacionário no volume dV mostrado na Figura (9.2), obtém-se:

$$d\dot{Q} + \sum F_i H_i - \left[\sum F_i H_i + d\left(\sum F_i H_i\right)\right] = 0 \tag{9.11}$$

Substituindo (9.10) em (9.11):

$$Ua(T_a - T)\mathrm{dV} = d\left(\sum F_i H_i\right) \tag{9.12}$$

$$\frac{d\left(\sum F_i H_i\right)}{dV} = Ua(T_a - T) \tag{9.13}$$

$$\sum F_i \frac{dH_i}{dV} + \sum H_i \frac{dF_i}{dV} = Ua(T_a - T) \tag{9.14}$$

A equação (8.20) pode ser reescrita na forma diferencial, como segue:

$$\frac{dH_i}{dV} = C_{Pi} \frac{dT}{dV} \tag{9.15}$$

Substituindo em (9.14):

$$\sum F_i C_{Pi} \frac{dT}{dV} + \sum \nu_i H_i (-r_A) = Ua(T_a - T) \tag{9.16}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A) - U \;\; (T - T_a)}{\sum F_i C_{Pi}} \qquad (9.17)$$

As equações (1.5) – (1.8) podem ser representadas de forma genérica pela equação (9.18).

$$F_i = F_{A0}(\theta_i + \nu_i X_A) \qquad (9.18)$$

Substituindo em (9.17) e utilizando o conceito de $\Delta C_P$ (eq. 8.24):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A) - U \;\; (T - T_a)}{F_{A0}(\sum \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X_A)} \qquad (9.19)$$

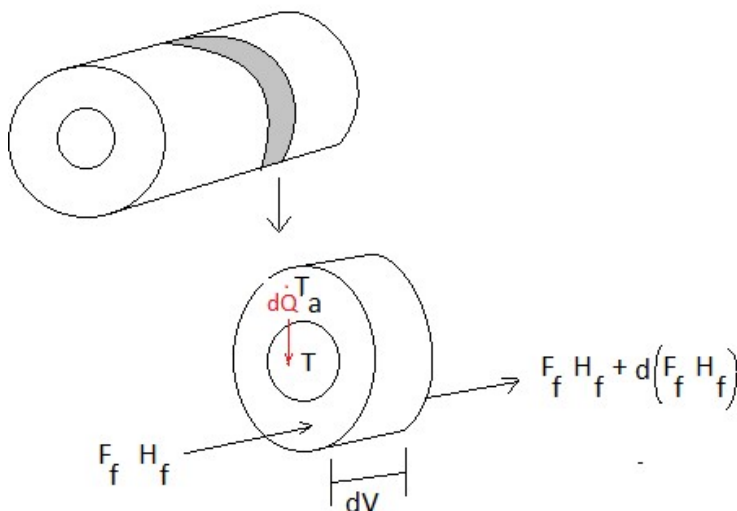
O balanço molar apresentado em (9.6) pode ser expresso em termos de conversão conforme exemplificado para o componente 'A' na equação (9.20).

$$\frac{dX_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A0}} \qquad (9.20)$$

As equações (9.19) e (9.20) constituem um sistema de equações diferenciais ordinárias (SEDO) que pode ser solucionado através de integração numérica no Polymath conforme apresentado na Aula 6. Para o caso de $T_a$ variável, deve-se efetuar o balanço molar para o fluido refrigerante, conforme mostrado no item 9.3.

## 9.3. Balanço molar para o fluido refrigerante

O esquema da Figura 9.3 mostra o balanço de energia para o fluido refrigerante que escoa na camisa do reator.

Figura 9.3 – Balanço de energia para o fluido refrigerante

O balanço de energia para o elemento de volume dV mostrado na Figura 9.3 resulta em:

$$F_f H_f - \left[F_f H_f + d\left(F_f H_f\right)\right] - d\dot{Q} = 0 \qquad (9.21)$$

Substituindo (9.10) em (9.21):

$$d\left(F_f H_f\right) = Ua(T_a - T)dV \qquad (9.22)$$

Analogamente à equação (9.15), pode-se escrever para o fluido refrigerante:

$$\frac{dH_f}{dV} = C_{Pf}\frac{dT_a}{dV} \qquad (9.23)$$

Substituindo em (9.22):

$$F_f C_{Pf}\frac{dT_a}{dV} = -Ua(T_a - T) \qquad (9.24)$$

$$\frac{dT_a}{dV} = -\frac{Ua(T_a - T)}{F_f C_{Pf}} \qquad (9.25)$$

Portanto, para PFRs não isotérmicos, encamisados e com variação de temperatura do fluido refrigerante, a equação (9.25) se junta às equações (9.19) e (9.20), constituindo um SEDO com 3 equações, o qual também pode ser solucionado por integração numérica.

## 9.4. Exercícios resolvidos

9.4.1. A reação A + B ➔ R será processada em um CSTR de 1000 gal equipado com serpentina de resfriamento e que irá operar 7890 h/ano a 550 °F. Uma mistura com $C_{A0}$ = $C_{B0}$ = 0,035 lbmol/gal e densidade de 8 lb/gal é alimentada continuamente a 100 °F ao reator. São dados:
Massas molares (lb/lbmol): A= 95, B= 134, R= 229.
$(-r_A) = \frac{kC_A}{1+KC_A}$; $X_A = 0{,}95$. A 550 °F: k= 1,82 $h^{-1}$, K= 85 gal/lbmol. Independente da temperatura: $\Delta H_{Rx} = -65000\ \frac{cal}{mol}$; $C_{PA} = C_{PB} = 68\ \frac{cal}{mol\ K}$.
a) Qual é a taxa de produção anual de R em libras por ano no reator existente?
b) Qual é a taxa necessária de retirada de calor através de serpentina de resfriamento no reator existente?
c) Um novo CSTR será instalado em série com o CSTR existente e ambos irão operar isotermicamente a 550°F mantendo-se as condições de alimentação e conversão final constantes. Qual deverá ser a taxa de retirada de calor em ambos os reatores e qual será o volume do novo reator para que a produção seja expandida para 10.000.000 lb/ano?
d) Os resultados dos itens ‘b’ e ‘c’ sugerem um problema em potencial? Qual problema?

## Solução

a) Aplicando a equação de projeto do CSTR:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_R(1+KC_A)}{kC_A} = \frac{F_R[1+KC_{A0}(1-X_A)]}{kC_{A0}(1-X_A)}$$

$$F_R = \frac{VkC_{A0}(1-X_A)}{[1+KC_{A0}(1-X_A)]} = \frac{1000x1,82x0,035(1-0,95)}{[1+85x\ \ ,035(1-0,95)]} = 2,773\ \frac{lbmol}{h}$$

$$F_R = 2,773\ \frac{lbmol}{h}x7890\ \frac{h}{ano}x229\frac{lb}{lbmol} = 5009523\ \frac{lb}{ano}$$

b) Aplicando o balanço de energia:

$$\dot{Q} - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T-T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T-T_R)]F_{A0}X_A = 0$$

Sendo $\Delta H_{Rx}$ independente da temperatura: $\Delta H_{Rx}^0 = \Delta H_{Rx}$ (cte)

$$F_{A0} = \frac{F_R}{X_A} = \frac{2,773}{0,95} = 2,92\frac{lbmol}{h}$$

$$T(°F) = 1,8T(°C) + 32\ \ ➔\ T = \frac{(550-\ \ )}{1,8} = 287,8°C\ (560,8\ K);\ ➔\ T_0 = \frac{(100-32)}{1,8} = 37,8°C\ (310,8\ K)$$

$$\theta_B = \frac{0,035}{0,035} = 1$$

$$\dot{Q} - 2,92[(1x68 + 1x68)(560,8 - 310,8)] + 65000x2,92x0,95 = 0$$

$\dot{Q} = -81030\ \frac{cal}{h}$ (o sinal negativo indica remoção de calor do meio reacional)

c) Calculando a vazão de alimentação para a nova produção:

$$F_R = \frac{10000000\frac{lb}{ano}}{7890\frac{h}{ano}x229\frac{lb}{lbmol}} = 5,535\frac{lbmol}{h}$$

$$F_{A0} = \frac{F_R}{X_A} = \frac{5,535}{0,95} = 5,826\frac{lbmol}{h}$$

Reator 1

Balanço molar:

$$V = \frac{F_{A0}X_{A1}[1+KC_{A0}(1-X_{A1})]}{kC_{A0}(1-X_{A1})}$$

$$1000 = \frac{5,826x1,82xX_{A1}[1+85x0,035(1-X_{A1})]}{1,82x0,035(1-X_{A1})}$$

$$63,7 - 63,7X_{A1} = 10,6X_{A1} + 31,55X_{A1} - 31,55X_{A1}^2$$

$$31,55X_{A1}^2 - 105,85X_{A1} + 63,7 = 0$$

Raízes: $\boldsymbol{X_{A1} = 0,786}$; $X_{A1} = 2,57$ (fisicamente impossível)

Balanço de energia:

$$\dot{Q}_1 - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T-T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T-T_R)]F_{A0}X_A = 0$$

$\dot{Q}_1 - 5{,}826[(1x68 + 1x68)(560{,}8 - 310{,}8)] + 65000x5{,}826x0{,}786 = 0$

$\dot{Q}_1 = -99566{,}34 \frac{cal}{h}$

Apesar da menor conversão, o calor removido aumentou, pois há maior geração de calor devido à maior vazão.

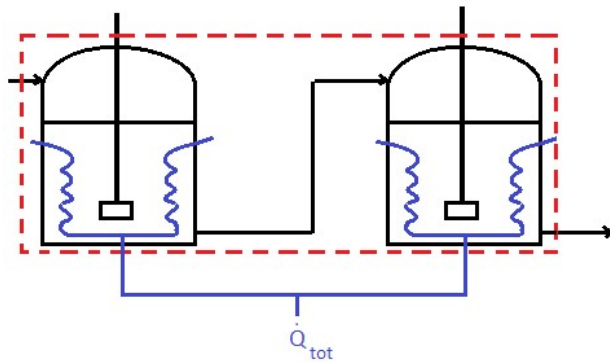
<u>Reator 2</u>

Balanço molar:

$$V = \frac{F_{A0}(X_{A2} - X_{A1})[1 + KC_{A0}(1 - X_{A2})]}{kC_{A0}(1 - X_{A2})}$$

$$V = \frac{5{,}826x1{,}82x(0{,}95 - 0{,}786)[1 + 85x\ \ ,035(1 - 0{,}95)]}{1{,}82x0{,}035(1 - 0{,}95)} = 627{,}2\ gal$$

Balanço de energia:

A energia total, $\dot{Q}_{tot}$, removida nos dois reatores pode ser calculada aplicando-se o balanço de energia para o volume de controle que compreende todo o sistema:

$\dot{Q}_{tot} - 5{,}826[(1x68 + 1x68)(560{,}8 - 310{,}8)] + 65000x5{,}826x0{,}95 = 0$

$\dot{Q}_{tot} = -161671{,}5\ \frac{cal}{h}$

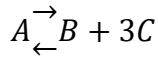
No sistema em série, o calor total removido é a soma dos calores individuais removidos em cada reator. Por diferença, obtém-se o calor retirado no reator 2:

$\dot{Q}_{tot} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2$

$\dot{Q}_2 = -161671{,}5 - (-99566{,}34) = -62105{,}16\ \frac{cal}{h}$

d) Não, pois para uma produção quase duas vezes maior, deve-se remover praticamente o dobro da energia e incluir um reator menor do que o primeiro, o que parece economicamente viável.

## 9.4.2. Metil-ciclo-hexano (A) está sendo desidrogenado para formar tolueno (B) e gás hidrogênio (C) em um reator de escoamento pistonado ideal (PFR), seguindo a estequiometria:

$A \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} B + 3C$

A alimentação é feita a 500°C, pressão atmosférica e contém A e C na proporção molar 20:1 (A:C). A vazão de alimentação de A é 1000 mol/s. São dados:

$(-r_A) = kC_A\left(1 - \frac{P_B P_C^3}{K_P P_A}\right)$; $k = 2{,}09x10^{23} exp\left(-\frac{35229}{T}\right) \quad s^{-1}$

$ln(K_P) = 53{,}47 - \left(\frac{27330}{T}\right) \quad atm^3 \quad (T\ em\ K)$

Independente da temperatura: $\Delta H_{Rx} = -54300\ \frac{cal}{mol}$; $C_{PA} = 32{,}3\ \frac{cal}{mol\ K}$; $C_{PB} = 24{,}3\ \frac{cal}{mol\ K}$; $C_{PC} = 6{,}89\ \frac{cal}{mol\ K}$;

a) Considerando processo adiabático, determine o volume necessário do PFR para obter uma conversão de 50%.
b) Se o reator operar isotermicamente a 500°C com uma camisa de resfriamento com Ua= 2000 cal/(L s K), qual deverá ser a temperatura do fluido de resfriamento ($T_a$) para se obter 50% de conversão?
c) Considerar que o fluido refrigerante do item 'b' é alimentado a 25°C numa vazão de 6000 mol/s ($C_{pf}$= 18 cal $mol^{-1}$ $K^{-1}$) e sua temperatura varia ao longo do reator. Em qual temperatura um PFR de 50 L deverá operar isotermicamente para que o fluido de resfriamento saia a 100°C?

## Solução

a) Balanço molar:

$$V = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Substituindo a equação de Clapeyron na lei de velocidade e reescrevendo-a em função da conversão, obtém-se:

$$(-r_A) = kC_A\left[1 - \frac{C_B C_C^3}{K_P C_A}(RT)^3\right] = k\frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{PT_0}}\left\{1 - \frac{27C_{A0}^4 X_A^4}{K_P C_{A0}(1-X_A)}\frac{(RT)^3}{\left[(1+\varepsilon_A X_A)\frac{P_0 T}{PT_0}\right]^3}\right\}$$

Desconsiderando a queda de pressão no reator:

$$(-r_A) = k\frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}}\left\{1 - \frac{27C_{A0}^3 X_A^4}{K_P(1-X_A)}\frac{(RT)^3}{\left[(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}\right]^3}\right\}$$

$$\varepsilon_A = y_{A0}\delta = \left(\frac{20}{20+1}\right)\left(\frac{3+1-1}{1}\right) = 2{,}857$$

Balanço de energia:

$$\dot{Q} - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X_A = 0$$

$\dot{Q} = 0$ (Processo adiabático)

$\theta_A = 1;\quad \theta_B = 0;\quad \theta_C = \frac{1}{20} = 0{,}05$

$T_0 = 500 + 273 = 773\ K$

$-\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) = \Delta H_{Rx} X_A$

$T = \frac{\Delta H_{Rx} X_A}{(\theta_A C_{PA} + \theta_C C_{PC})} + T_0 = \frac{5430 \quad A}{(1x32{,}3 + 0{,}05x6{,}89)} + 773$

$T = 773 + 1663 X_A$

Aplicando a regra de Simpson:

$h = \frac{X_A - X_{A0}}{3} = \frac{0{,}5 - 0}{3} = 0{,}167$

$\underline{X_{A0} = 0}$

$T = 773 - 1663x0 = 773\ K$

$k = 2{,}09x10^{23} exp\left(-\frac{35229}{773}\right) = 3368{,}5\ \ s^{-1}$

$K_P = exp\left[53{,}47 - \left(\frac{27330}{773}\right)\right] = \ 7{,}36x10^{7}\ atm^3$

$C_{A0} = \frac{\left(\frac{20}{20+1}\right)x1}{0{,}082x773} = 0{,}015\ \frac{mol}{L}$

$(-r_A) = 3368{,}5 \frac{0{,}015(1-0)}{(1+2{,}857x0)\frac{773}{773}} \left\{1 - \frac{27(0{,}015)^3 0^4}{7{,}36x1\ \ ^7(1-0)} \frac{(0{,}082x773)^3}{\left[(1+2{,}857x0)\frac{773}{773}\right]^3}\right\} = 50{,}53\ \frac{mol}{L\,s}$

Verifica-se que, para a temperatura de 500°C ou superiores, o termo $\frac{27 C_{A0}^3 X_A^4}{K_P(1-X_A)} \frac{1}{(RT)^3\left[(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}\right]^3}$ na equação de velocidade é praticamente zero mesmo para conversões elevadas. Isso indica que a reação pode ser considerada irreversível para as condições estudadas, e a equação de velocidade pode ser reescrita como:

$(-r_A) = k \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}}$

$\underline{X_{A1} = 0{,}167}$

$T = 773 + 1663x0{,}167 = 1051\ K$

$k = 2{,}09x10^{23} exp\left(-\frac{35229}{1051}\right) = 5{,}74x10^{8}\ \ s^{-1}$

$K_P = exp\left[53{,}47 - \left(\frac{27330}{1051}\right)\right] = \ 8{,}48x10^{11}\ atm^3$ (confirma a irreversibilidade)

$(-r_A) = 5{,}74x10^{8} \frac{0{,}015(1-0{,}167)}{(1+2{,}857x0{,}167)\frac{1051}{773}} = 3{,}57x10^{6}\ \frac{mol}{L\,s}$

$\underline{X_{A2} = 0{,}334}$

$T = 773 + 1663x0{,}334 = 1328\ K$

$k = 2{,}09x10^{23} exp\left(-\frac{35229}{1328}\right) = 6{,}35x10^{11}\ \ s^{-1}$

$$K_P = exp\left[53{,}47 - \left(\frac{27330}{1328}\right)\right] = 1{,}92x10^{14}\ atm^3$$

$$(-r_A) = 6{,}35x10^{11}\,\frac{0{,}015(1-0{,}334)}{(1+2{,}857x0{,}334)\frac{1328}{773}} = 1{,}89x10^{9}\ \frac{mol}{L\,s}$$

$\underline{X_{A3} = 0{,}5}$

$$T = 773 + 1663x0{,}5 = 1605\ K$$

$$k = 2{,}09x10^{23}exp\left(-\frac{35229}{1605}\right) = 6{,}1x10^{13}\ \ s^{-1}$$

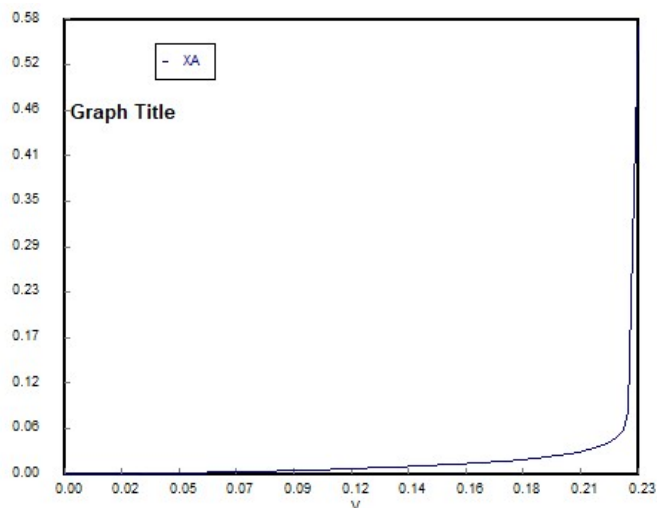
$$(-r_A) = 6{,}1x10^{13}\,\frac{0{,}015(1-0{,}5)}{(1+2{,}857x0{,}5)\frac{1605}{773}} = 9{,}1x10^{10}\ \frac{mol}{L\,s}$$

$$\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{3}{8}x0{,}167\left[\frac{1}{50{,}53} + 3x\frac{1}{3{,}57x1\ \ ^6} + 3x\frac{1}{1{,}89\ \ \ \ ^9} + \frac{1}{9{,}1x10^{10}}\right] = 1{,}24x10^{-3}\ \frac{L\,s}{mol}$$

$$V = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = 1000x1{,}24x10^{-3} = 1{,}24\ L$$

A equação do balanço molar pode ser reescrita na forma diferencial como:

$$\frac{dX_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A0}}$$

Cuja solução em Polymath com os dados do presente problema forneceu um volume de 0,23 L. Esta diferença entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos está relacionada com o súbito aumento no ‘k’ devido a sua função exponencial. Este comportamento não pode ser observado na aproximação simplificada da regra de Simpson, a qual não forneceu boa precisão neste caso. O gráfico a seguir mostra o comportamento da conversão ao longo do reator utilizando-se a integração numérica em Polymath.

b) Neste caso, como foi dado o termo Ua, utiliza-se o balanço de energia na forma da equação (9.19):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A) - Ua(T-T_a)}{F_{A0}(\sum \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X_A)}$$

$$\Delta C_P = \frac{c}{a} C_{PC} + \frac{b}{a} C_{PB} - C_{PA} = \frac{3}{1} 6{,}89 + \frac{1}{1} 24{,}3 - 32{,}3 = 12{,}67 \ \frac{cal}{mol\ K}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{54300xk \frac{0{,}015(1-X_A)}{(1+2{,}857xX_A)\frac{T}{773}} - 2000(T-T_a)}{1000[(1x32{,}3+0{,}05x6{,}89)+1\ \ ,67X_A]}$$

$$k = 2{,}09x10^{23} exp\left(-\frac{35229}{773}\right) = 3368{,}5\ s^{-1}$$

Como o processo é isotérmico, $\frac{dT}{dV} = 0$:

$$0 = \frac{6{,}3x10^5 x3368{,}5x \frac{(1-0{,}5)}{(1+2{,}857x0{,}5)773} - 2000(773-T_a)}{1000[32{,}6+12{,}67x0{,}5]}$$

$$T_a = 490{,}4\ K$$

c) A água irá receber o calor da reação e sua temperatura irá variar segundo a equação (9.25):

$$\frac{dT_a}{dV} = -\frac{Ua(T_a-T)}{F_f C_{Pf}} = -\frac{2000(T_a-T)}{6000x18} = -0{,}0185(T_a - T)$$

Integrando:

$$V = -54 ln \frac{(T_a-T)}{(T_{a0}-T)}$$

$$50 = -54 ln \frac{(373-T)}{(298-T)} \quad \Rightarrow T = 422\ K$$

# AULA 10 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS III:

## Temperatura e conversão adiabáticas de equilíbrio, múltiplos estados estacionários, reações múltiplas não isotérmicas

Esta aula aborda a terceira parte do estudo de efeitos térmicos em reatores ideais e abrange três assuntos distintos: condições adiabáticas de equilíbrio, múltiplos estados estacionários e reações múltiplas não isotérmicas, os quais estão apresentados nos itens a seguir.

### 10.1. Temperatura e conversão adiabáticas de equilíbrio

Numa reação química, a conversão de equilíbrio representa a conversão máxima que pode ser atingida para uma dada temperatura. Considere a reação elementar reversível a seguir:

$$A \underset{k_I}{\overset{k_d}{\rightleftarrows}} B \tag{10.1}$$

Como visto anteriormente, a conversão e a constante de equilíbrio são correlacionadas da seguinte forma:

$$K_C = \frac{k_d}{k_I} = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = \frac{C_{A0}X_{Ae}}{C_{A0}(1-X_{Ae})} \tag{10.2}$$

$$X_{Ae} = \frac{K_C}{1+K_C} \tag{10.3}$$

A equação (10.3) é válida para a reação elementar (10.1). Para outras estequiometrias, a equação deve ser deduzida novamente.

Na aula 8 foi descrita a função que correlaciona $K_C$s e temperaturas:

$$K_C(T_2) = K_C(T_1)exp\left[\frac{\Delta H_{Rx}^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \tag{8.31}$$

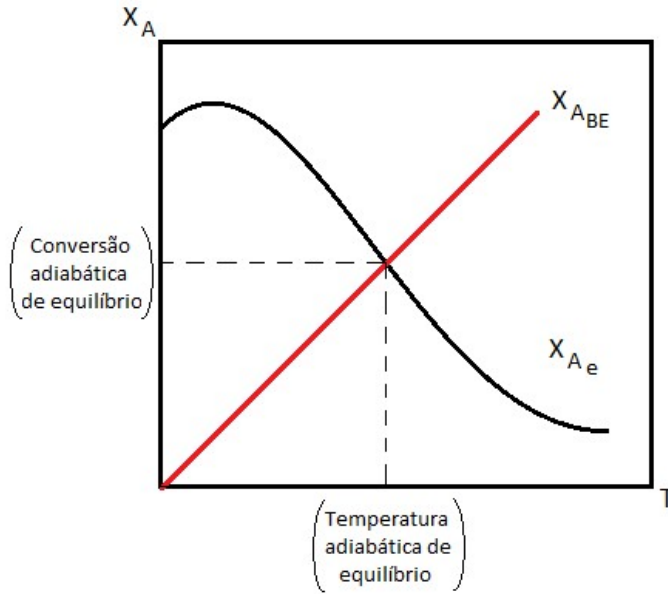
Desta forma, substituindo a equação (8.31) em (10.3), obtém-se a conversão de equilíbrio ($X_{Ae}$) em função da temperatura de reação (T), cujo perfil é mostrado na Figura 10.1.

A conversão da reação é uma função da temperatura, conforme mostrado no balanço de energia (8.27). Considerando processo adiabático, este balanço pode ser reescrito conforme indicado na equação (10.4).

$$\dot{Q} - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X_A = 0 \tag{8.27}$$

$$X_{A_{BE}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0})}{-\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)} \tag{10.4}$$

A curva $X_{Ae}$ da Figura 10.1 contém todos os pontos de equilíbrio possíveis em função da temperatura de reação. No entanto, dentre estes pontos, apenas um diz respeito ao processo em estudo, o qual leva em conta a composição de alimentação, o calor de reação e os calores específicos dos componentes. Para encontrar este ponto, deve-se traçar a reta da conversão obtida pelo balanço de energia $(X_{A_{BE}})$, utilizando a equação (10.4).

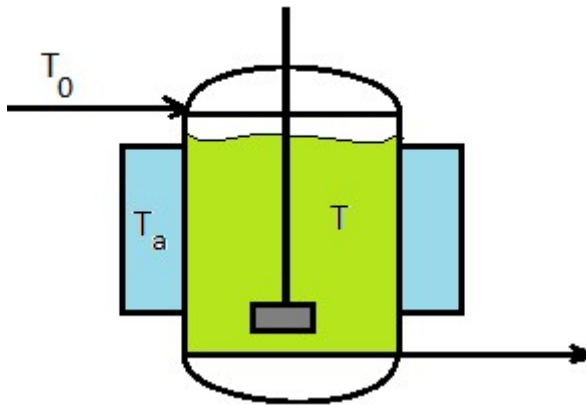
Figura 10.1 – Identificação do ponto de equilíbrio da reação.

Assim sendo, a conversão e a temperatura de equilíbrio devem atender tanto a equação de equilíbrio quanto a equação de balanço de energia, definindo assim, o ponto de equilíbrio da reação.

## 10.2. Múltiplos estados estacionários

Existem casos em que uma mesma condição de alimentação resulta em mais de um estado estacionário possível. Para verificar este fenômeno, considere o CSTR da Figura 10.2.
Considerando reação exotérmica e $\Delta C_P = 0$, os balanços molar e de energia podem ser escritos como:

$$X_A = \frac{(-r_A)V}{F_{A0}} \tag{10.5}$$

$$UA(T_a - T) - F_{A0}\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - \Delta H_{Rx}^0 F_{A0} X_A = 0 \tag{10.6}$$

Figura 10.2 – Operação de um CSTR encamisado em regime permanente.

Combinando as equações (10.5) e (10.6) e rearranjando, obtém-se:

$$\frac{-\Delta H_{Rx}^{0}(-r_A)V}{F_{A0}} = \left(\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi} + \frac{UA}{F_{A0}}\right)T - \left(\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}T_{i0} + \frac{UA}{F_{A0}}T_a\right) \qquad (10.7)$$

O primeiro membro da equação (10.7) representa o calor produzido pela reação e será denominado "Calor Gerado (G)". O segundo membro está associado à capacidade de retirada de calor através da camisa de resfriamento e será chamado de "Calor Removido (R). Estes calores dependem da temperatura de reação (T) e estão equacionados em (10.8) e (10.9).

$$G = \frac{-\Delta H_{Rx}^{0}(-r_A)V}{F_{A0}} \qquad (10.8)$$

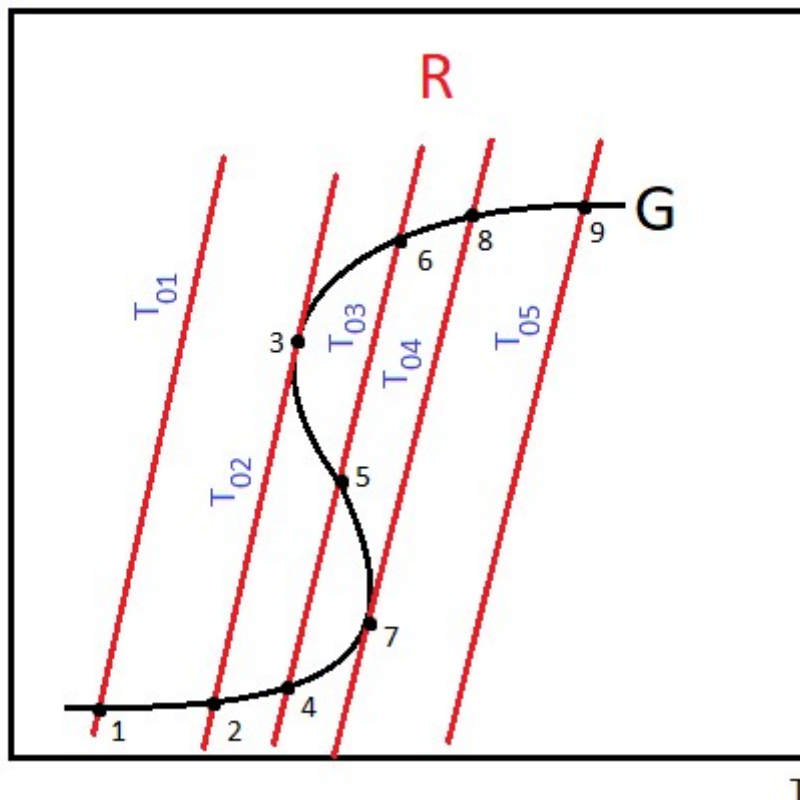
$$R = \left(\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi} + \frac{UA}{F_{A0}}\right)T - \left(\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}T_{i0} + \frac{UA}{F_{A0}}T_a\right) \qquad (10.9)$$

Caso a reação seja endotérmica, a equação (10.7) continua válida, porém, com valores negativos de G e R.

Observa-se que G é uma função de velocidade da reação que, por sua vez, depende de 'k' e da conversão ($X_A$). No entanto, 'k' e $X_A$ dependem da temperatura seguindo funções distintas, o que confere à G, uma curva que permite a existência de múltiplos estados estacionários.

Por outro lado, verifica-se que R é uma função linear de T, sendo que o primeiro termo entre parênteses da equação (10.9) é o coeficiente angular e o segundo termo é o coeficiente linear. A função G (eq. 10.8) está traçada no gráfico da Figura 10.3, juntamente com as retas obtidas para a função R (eq. 10.9) com diferentes temperaturas de alimentação ($T_0$).

A Figura 10.3 mostra que, quando a mistura é alimentada à temperatura $T_{01}$, a intersecção entre R e G ocorre em apenas um ponto (ponto 1). Esta intersecção indica que G = R, o que representa operação em estado estacionário conforme mostrado na equação (10.7).

Figura 10.3 – Identificação dos múltiplos estados estacionários.

O mesmo ocorre para a temperatura $T_{05}$. Mudando a temperatura de alimentação para $T_{02}$, ocorre uma intersecção no ponto 2 e outra no ponto 3, tangente ao trecho superior da curva G. Assim, para a temperatura de alimentação $T_{02}$, existem dois estados estacionários possíveis. O mesmo ocorre para a temperatura $T_{04}$. Para temperaturas intermediárias a $T_{02}$ e $T_{04}$ ocorrem 3 intersecções entre G e R, como é o caso da $T_{03}$ representada no gráfico. Nesta região há três estados estacionários possíveis.

Sabe-se que o coeficiente angular de uma reta é responsável por sua inclinação. Assim, se o coeficiente linear for modificado sem mexer no coeficiente angular, a reta se desloca mantendo o mesmo ângulo. Isto pode ser observado na Figura 10.3, uma vez que a temperatura de alimentação, $T_0$, afeta o coeficiente angular da reta R (eq. 10.9). Numa operação real podem haver oscilações nas temperaturas de alimentação e da camisa de resfriamento, o que pode causar os fenômenos de ignição e extinção, que serão descritos a seguir.

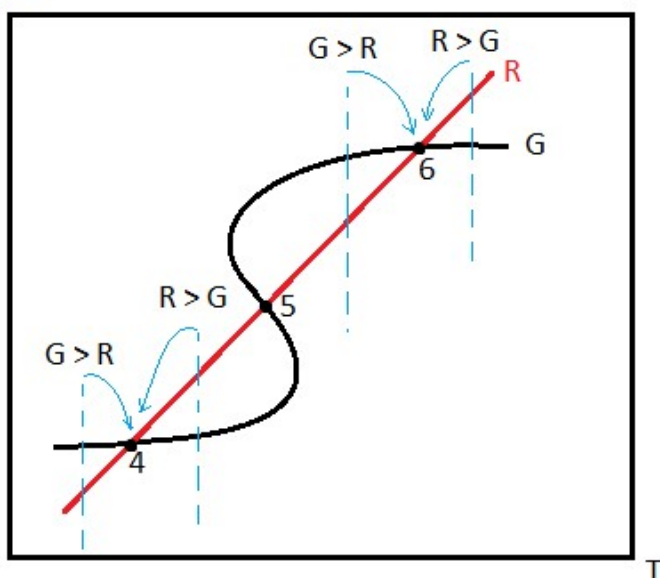
Suponha que a operação esteja ocorrendo no estado estacionário 3, com temperatura de alimentação $T_{02}$. Uma oscilação na temperatura de alimentação ($T_{02}$) ou na temperatura da camisa ($T_a$) faz com que a reta R se desloque. Se este deslocamento for para a esquerda, o ponto 3 deixa de existir, havendo apenas um estado estacionário, que estará situado bem próximo ao ponto 2. Portanto, este tipo de oscilação pode ser responsável por diminuir drasticamente a temperatura de reação e, consequentemente, reduzir sua velocidade, podendo até extinguir a reação. Como a reta R, traçada com $T_{02}$, tangencia a curva G de

tal forma que o ponto 3 fique na iminência de não existir e levar a operação para uma temperatura mais baixa, diz-se que $T_{02}$ é a temperatura de extinção da reação.

De forma semelhante, a reta construída com $T_{04}$ tangencia a curva de G no ponto 7. Uma oscilação desta reta para a direita definiria o processo em um único estado estacionário próximo ao ponto 8, ou seja, a temperatura de reação aumentaria subitamente, podendo inclusive causar a explosão do reator. Por este motivo, $T_{04}$ é chamada de temperatura de ignição. Pode-se atribuir a nomenclatura “Temperaturas de Ignição e Extinção” também para $T_a$, uma vez que ela também afeta o coeficiente linear de R.

## 10.3. Estabilidade dos múltiplos estados estacionários

Um estado é considerado estacionário quando o calor gerado é igual ao calor removido, não havendo assim variações na temperatura da reação. Suponha que a operação esteja sendo realizada no estado 4 da Figura 10.4. Se, por algum motivo, houver uma oscilação na temperatura da reação e a mesma diminuir, o processo entrará numa região em que o calor gerado é maior do que o removido (G > R), ou seja, a mistura reacional será aquecida até atingir o ponto 4 novamente. Se a oscilação fizer com que a temperatura de reação aumente, o processo entrará numa região onde o calor removido é maior do que o gerado (R > G), ou seja, a mistura será resfriada até atingir o ponto 4 novamente. Desta forma, conclui-se que o ponto 4 é um estado estacionário estável. Esta mesma análise pode ser feita para o ponto 6, o qual também é um estado estacionário estável. Já o ponto 5 é um estado estacionário instável, pois quaisquer oscilações levarão a operação ao ponto 4 ou ao ponto 6, conforme mostrado no esquema da Figura 10.4.

Figura 10.4 – Estabilidade dos múltiplos estados estacionários.

## 10.4. Reações múltiplas não isotérmicas

Quando o reagente limitante, 'A', participa somente em uma reação podem-se escrever os balanços a seguir.

$$\dot{Q} - F_{A0} \sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - \Delta H_{Rx} F_{A0} X_A = 0 \quad (10.10)$$

$$F_{A0} X_A = (-r_A)V \quad (10.11)$$

Substituindo (10.11) em (10.10) obtém-se:

$$\dot{Q} - F_{A0} \sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - \Delta H_{Rx}(-r_A)V = 0 \quad (10.12)$$

O produto $\Delta H_{Rx}(-r_A)$, que aparece na equação (10.12) representa o calor gerado por apenas uma reação. Caso o sistema possua mais que uma reação, deve-se fazer o somatório de todos os calores envolvidos. Assim, a equação (10.12) pode ser estendida para reações múltiplas como segue.

$$UA(T_a - T) - F_{A0} \sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - V \sum_{i=1}^{q} \Delta H_{Rxji}(-r_{ji}) = 0 \quad (10.13)$$

Em que:

$\Delta H_{Rxji}$ $\left(\frac{J}{mol\ de\ 'j'reagido\ na\ reação\ 'i'}\right)$ ➔ Calor da reação 'i' por mol de 'j' reagido

$(-r_{ji})$ $\left(\frac{mol\ de\ 'j'reagido\ na\ reação\ 'i'}{L\ s}\right)$ ➔ Taxa de consumo do componente 'j' na reação 'i';

$\Delta H_{Rxji}(-r_{ji})$ $\left(\frac{J}{L\ s}\right)$ ➔ Taxa de calor referente a reação 'i'.

Analogamente, o balanço de energia envolvendo uma única reação num PFR:

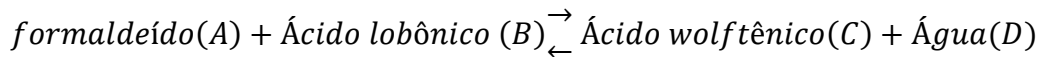
$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) - \Delta H_{Rx}(-r_A)}{\sum F_i C_{Pi}} \quad (10.14)$$

Pode ser estendido para 'q' reações, como segue:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + \sum_{i=1}^{q}(-\Delta H_{Rxji})(-r_{ji})}{\sum F_i C_{Pi}} \quad (10.15)$$

## 10.5. Exercícios Resolvidos

10.5.1. O ácido wolftênico é feito pela reação de ácido lobônico e formaldeído em solução aquosa, usando um catalisador homogêneo:

$$formaldeído(A) + Ácido\ lobônico\ (B) \rightleftarrows Ácido\ wolftênico(C) + Água(D)$$

A reação é de primeira ordem em relação a cada componente, ou seja, é de segunda ordem global para cada lado. São dados:

| Temperatura (°C) | $k_d$ (L mol$^{-1}$ h$^{-1}$) | $K_C$ |
|---|---|---|
| 60 | 0,009 | 60 |
| 90 | 0,11 | 20 |

O ácido wolftênico está sendo produzido num CSTR ideal de 10000 L. As concentrações de alimentação em mol/L valem: A= 5; B= 5; C= 0; D= 0; S= 25. Sendo 'S' um solvente inerte. A vazão molar de alimentação do formaldeído é $F_{A0}$= 2000 mol/h e a temperatura de alimentação é de 32 °C. Considerar calor específico de 15 cal/(mol K) para todos os componentes. O reator tem uma serpentina para remover calor com uma área de troca térmica de 2 m². O coeficiente global de transferência de calor entre a serpentina e o conteúdo do reator é de 200000 cal/(m² h K). O fluido de resfriamento possui temperatura constante de 32 °C.

a) Determine a conversão e temperatura adiabáticas de equilíbrio

b) Qual é a conversão e a temperatura na saída do CSTR?

c) Quantos estados estacionários são possíveis caso a serpentina possua U= 15000 cal/(m² h K), mantendo as demais condições constantes? Há possibilidade de ignição/extinção da reação nesta condição?

d) Caso haja uma falha no trocador (U=0) e a temperatura de alimentação seja reajustada para 300 K, quantos estados estacionários serão possíveis? Quais serão estáveis?

Solução

a) A equação da conversão de equilíbrio pode ser escrita como:

$$K_C = \frac{C_{Ce}C_{De}}{C_{Ae}C_{Be}} = \frac{C_{A0}^2 X_{Ae}^2}{C_{A0}^2(1-X_{Ae})(\theta_B - X_{Ae})}$$

$$\theta_B = \frac{5}{5} = 1\ ;\ \theta_S = \frac{25}{5} = 5;$$

$$X_{Ae} = \frac{\sqrt{K_C}}{1+\sqrt{K_C}}$$

Sendo que:

$$K_C(T_2) = K_C(T_1) exp\left[\frac{\Delta H_{Rx}^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$20 = 60 exp\left[\frac{\Delta H_{Rx}^0}{R}\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{363}\right)\right] \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta H_{Rx}^0}{R} = -4426\ K; \quad \Delta H_{Rx}^0 = -8795\ \frac{cal}{mol}$$

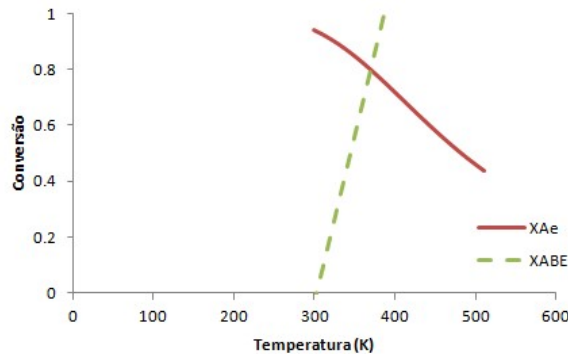
$$K_C = 60 exp\left[-4426\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$\Delta C_P = 1x15 + 1x15 - 1x15 - 1x15 = 0$$

Aplicando o balanço de energia para sistema adiabático:

$$X_{A_{BE}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0})}{-\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)} = \frac{(1x15 + 1x15 + 5x \quad)(T - 305)}{8795} = 0{,}012T - 3{,}64$$

A intersecção entre $X_{Ae}$ e $X_{ABE}$ ocorre em:

$X_{Ae} = 0{,}8; \quad T = 370\ K.$ Graficamente:

b) Balanço molar:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{k_d C_{A0}^2\left[(1 - X_A)(\theta_B - X_A) - \frac{X_A^2}{K_C}\right]}$$

$$k_d(T_2) = k_d(T_1) exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$0{,}11 = 0{,}009 exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{363}\right)\right] \Rightarrow \frac{E}{R} = 10086\ K; \ E = 20042\ \frac{cal}{mol}$$

$$k_d = 0{,}009 exp\left[10086\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$10000 = \frac{2000 \quad _A}{0{,}009 exp\left[10086\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right)\right] 25\left[(1 - X_A)(\theta_B - X_A) - \frac{X_A^2}{60 exp\left[-4426\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right)\right]}\right]}$$

Balanço de energia:

$$UA(T_a - T) - F_{A0}\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - \Delta H_{Rx}^0 F_{A0} X_A = 0$$

$$200000x2(305 - T) - 2000(1x15 + 1x15 + 5x15)(T - 305) + 8795x2000X_A = 0$$

$$X_A = 0{,}0347T - 10{,}57$$

A resolução deste item pode ser feita estimando-se valores de T e calculando $X_A$ pelo balanço de energia. Em seguida substituem-se T e $X_A$ no balanço molar e calcula-se o valor do volume, que deverá ser próximo de 10000 L. O procedimento é repetido até se obter convergência.

Pelo método iterativo: $X_A = 0{,}072; \quad T = 307\ K.$

c) Escrevendo a equação de G em função da conversão:

$$G = \frac{-\Delta H_{Rx}^0(-r_A)V}{F_{A0}} = -\Delta H_{Rx}^0 X_A$$

O balanço molar $V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{k_d C_{A0}^2\left[(1 - X_A)^2 - \frac{X_A^2}{K_C}\right]}$ pode ser reescrito na forma:

$\left(1-\frac{1}{K_C}\right)X_A^2-\left(2+\frac{F_{A0}}{Vk_dC_{A0}^2}\right)X_A+1=0$ ; cuja solução é:

$$X_A=\frac{\left(2+\frac{F_{A0}}{Vk_dC_{A0}^2}\right)\pm\sqrt{\left[-\left(2+\frac{F_{A0}}{Vk_dC_{A0}^2}\right)\right]^2-4\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}}{2\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}$$

Portanto, G é escrita como:

$$G=-\Delta H_{Rx}^0\frac{\left(2+\frac{F_{A0}}{Vk_dC_{A0}^2}\right)\pm\sqrt{\left[-\left(2+\frac{F_{A0}}{Vk_dC_{A0}^2}\right)\right]^2-4\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}}{2\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}$$

$$G=8795\frac{\left(2+\frac{8x10^{-3}}{k_d}\right)\pm\sqrt{\left[-\left(2+\frac{8x10^{-3}}{k_d}\right)\right]^2-4\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}}{2\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}$$

A escolha entre os sinais de + ou – na equação do G deve ser feita verificando qual deles possui significado físico. Valores de G calculados com o sinal de + forneceram conversões maiores que 1, o que é fisicamente impossível. Desta forma, conclui-se que a equação correta para G é:

$$G=8795\frac{\left(2+\frac{8x10^{-3}}{k_d}\right)-\sqrt{\left[-\left(2+\frac{8x10^{-3}}{k_d}\right)\right]^2-4\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}}{2\left(1-\frac{1}{K_C}\right)}$$

Sendo que:

$$k_d=0{,}009exp\left[10086\left(\frac{1}{333}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

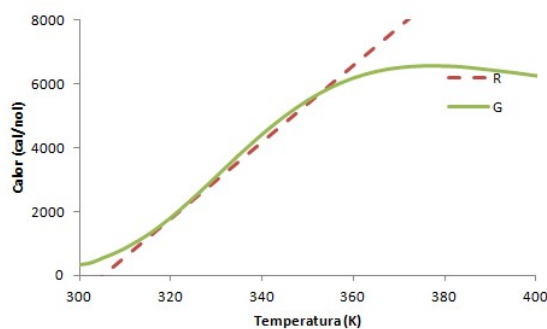
$$K_C=60exp\left[-4426\left(\frac{1}{333}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

Escrevendo a equação de R em função da temperatura

$$R=\left(\sum_{i=1}^{n}\theta_iC_{Pi}+\frac{UA}{F_{A0}}\right)T-\left(\sum_{i=1}^{n}\theta_iC_{Pi}T_{i0}+\frac{UA}{F_{A0}}T_a\right)$$

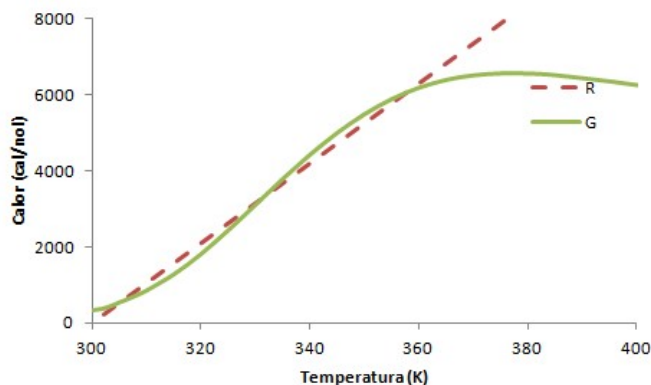
$$R=\left[(1x15+1x15+5x15)+\frac{15000}{2000}\right]T-\left[(1x15+1x15+5x15)x305+\frac{15000}{2000}x305\right]$$

$$R=120T-36600$$

Plotando G e R no gráfico:

Identificam-se 2 estados estacionários: $T_1$= 325 K e $T_2$= 353 K. Observa-se no gráfico que a reta R tangencia a curva G em T= 325 K. Qualquer oscilação no processo pode deslocar R para a direita e eliminar este estado estacionário, passando a existir somente o estado estacionário superior (T= 353 K). Neste caso haveria a ignição da reação.

d) Trabalhando com U= 0 e $T_0$= 300 K, obtém-se a seguinte equação de R:

$R = 105T - 32025$

Graficamente:

Observam-se 3 estados estacionários:
$T_1$= 305 K (estável) ; $T_2$= 331 K (instável); $T_3$= 358 K (estável).

10.5.2. Um CSTR ideal de 100 L irá processar a reação:

$$Naftaleno\ (A) \overset{k_1}{\rightarrow} Anidrido\ ftálico\ (B) \overset{k_2}{\rightarrow} CO_2\ (C)$$

A alimentação do reator é uma mistura naftaleno / ar a 150 °C e 1 atm, com uma concentração de naftaleno de 1 mol%. A vazão molar de naftaleno no reator é de 0,12 mol/s.

Dados:

$$\Delta H_{RxA1} = -1881x10^3\ \frac{J}{mol}; \quad \Delta H_{RxB2} = -3282x10^3\ \frac{J}{mol}$$

$$C_{PA} = C_{PB} = C_{PC} = 1{,}04\ \frac{J}{g\ K}\ ; \quad M_{ar} = 29\ \frac{g}{mol}; \quad M_A = 128\ \frac{g}{mol}$$

$$k_1 = 1{,}61x10^{33} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)\ s^{-1}; \quad E_1 = 3{,}5x10^5\ \frac{J}{mol}$$

$$k_2 = 5{,}14x10^{13} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)\ s^{-1}; \quad E_2 = 1{,}65x10^5\ \frac{J}{mol}$$

a) Qual é a conversão do naftaleno e a seletividade global para o anidrido ftálico se o reator operar a 600 K?
b) Qual valor de UA seria necessário para operar o reator com T= 600 K e $T_a$= 310 K?

## Solução

a) Balanço molar para 'A'

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{k_1C_{A0}(1-X_A)} \rightarrow X_A = \frac{Vk_1C_{A0}}{(F_{A0}+Vk_1C_{A0})}$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{0,01x1}{0,082x423} = 2,88x10^{-4}\,\frac{mol}{L}$$

$$k_1 = 1,61x10^{33}\exp\left(-\frac{3,5x10^5}{8,314x600}\right) = 544\ s^{-1}$$

$$k_2 = 5,14x10^{13}\exp\left(-\frac{1,65x1^{\ \ 5}}{8,314x600}\right) = 0,222\ s^{-1}$$

$$X_A = \frac{Vk_1C_{A0}}{(F_{A0}+Vk_1C_{A0})} = \frac{100x544x2,88x10^{-4}}{(0,12+100x544x2,88\ \ ^{-4})} = 0,992$$

Balanço molar para 'B'

$$0 = 0 - F_B - k_2C_BV + k_1C_AV$$

$$C_Bv + k_2C_BV = k_1C_AV$$

$$C_B = \frac{k_1C_AV}{(v+k_2V)}$$

Como a estequiometria da reação é 1:1:1, o número de mols total é sempre o mesmo ao longo de todo o processo. Considerando mistura ideal, pode-se dizer que a vazão volumétrica é constante ao longo do processo:

$$v = v_0 = \frac{F_{A0}}{C_{A0}}$$

$$C_B = \frac{k_1C_AV}{\left(\frac{F_{A0}}{C_{A0}}+k_2V\right)}$$

$$C_A = C_{A0}(1-X_A) = 2,88x10^{-4}(1-0,992) = 2,3x10^{-6}\ \frac{mol}{L}$$

$$C_B = \frac{544x2,3x10^{-6}x100}{\left(\frac{0,12}{2,88x1\ \ ^{-4}}+0,222x100\right)} = 2,85x10^{-4}\ \frac{mol}{L}$$

Balanço molar para 'C'

$$0 = 0 - F_c + k_2C_BV$$

$$F_c = k_2C_BV = 0,222x2,85x10^{-4}x100 = 6,33x10^{-3}\ \frac{mol}{s}$$

$$\tilde{S}_{\frac{B}{C}} = \frac{F_B}{F_c} = \frac{vC_B}{F_c} = \frac{F_{A0}C_B}{C_{A0}F_c} = \frac{0,12x2,85x1\ \ ^{-4}}{2,88x1\ \ ^{-4}6,33x1\ \ ^{-3}} = 18,76$$

b) Balanço de energia para reações múltiplas:

$$UA(T_a - T) - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_iC_{Pi}(T-T_{i0}) - V\sum_{i=1}^{q}\Delta H_{Rxji}\left(-r_{ji}\right) = 0$$

$$UA(T_a - T) - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - V[\Delta H_{RxA1}(-r_{A1}) + \Delta H_{RxB2}(-r_{B2})] = 0$$

$$UA(T_a - T) - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T - T_{i0}) - V[\Delta H_{RxA1}k_1 C_A + \Delta H_{RxB}\ (k_2 C_B - k_1 C_A)] = 0$$

$$\theta_{ar} = \frac{0{,}99}{0{,}01} = 99$$

$$UA(310 - 600) - 0{,}12(99x29x1{,}04 + 1x128x1{,}04)(600 - 423) - 100[(-1881x10^3)x544x2{,}3x10^{-6} + (-3282x10^3)x0{,}222x2{,}85x10^{-4}] = 0$$

$$UA = 654{,}7\ \frac{J}{K\ s}$$

# AULA 11 – EFEITOS TÉRMICOS EM REATORES IDEAIS IV:

**Balanço de energia em estado não estacionário**

## 11.1. Deduções

Há processos em que o termo de acúmulo no balanço de energia não é zero, ou seja, é um processo em estado não estacionário, que reflete em variação de temperatura ao longo do tempo de reação. Este tipo de processo é chamado de não isotérmico. Para estudar estes processos em regime transiente de energia recorre-se à equação (8.8) da aula 8:

$$\frac{d\hat{E}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_S + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i \qquad (8.8)$$

Conforme visto na aula 8:

$$\hat{E} = \sum_{i=1}^{n} N_i E_i \qquad (11.1)$$

$$E_i = U_i \qquad (11.2)$$

$$U_i = H_i - PV_i \qquad (11.3)$$

Sendo que $V_i$ é o volume específico do componente 'i' na mistura, com unidades de volume/mol.

$$\hat{E} = \sum_{i=1}^{n} N_i (H_i - PV_i) \qquad (11.4)$$

$$\hat{E} = \sum_{i=1}^{n} N_i H_i - P\sum_{i=1}^{n} N_i V_i \qquad (11.5)$$

Na presente abordagem será considerada mistura ideal, ou seja, o volume total da mistura é igual à soma dos volumes parciais:

$$V = \sum_{i=1}^{n} N_i V_i \qquad (11.6)$$

Substituindo em (11.5) e derivando:

$$\frac{d\hat{E}}{dt} = \frac{d\left(\sum_{i=1}^{n} N_i H_i\right)}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} \qquad (11.7)$$

Considerando que não haja variação de volume e nem de pressão no volume de controle em estudo, pode-se fazer a seguinte simplificação:

$$\frac{d(PV)}{dt} \cong 0$$

$$\frac{d\hat{E}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} N_i \frac{dH_i}{dt} + \sum_{i=1}^{n} H_i \frac{dN_i}{dt} \qquad (11.8)$$

Sabe-se que:

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{Pi}\frac{dT}{dt} \quad (11.9)$$

Substituindo em (11.8):

$$\frac{d\hat{E}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} N_i\, C_{Pi}\frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^{n} H_i\frac{dN_i}{dt} \quad (11.10)$$

Substituindo em (8.8):

$$\dot{Q} - \dot{W}_S + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = \sum_{i=1}^{n} N_i\, C_{Pi}\frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^{n} H_i\frac{dN_i}{dt} \quad (11.11)$$

O balanço molar para a espécie ‘i’ genérica pode ser escrito como:

$$\frac{dN_i}{dt} = F_{i0} - F_i + \nu_i(-r_A)V \quad (11.12)$$

Substituindo em (11.11):

$$\dot{Q} - \dot{W}_S + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = \sum_{i=1}^{n} N_i\, C_{Pi}\frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^{n} \nu_i H_i\,(-r_A)V + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_i - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i \quad (11.13)$$

Sabe-se que:

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i H_i = \Delta H_{Rx} \quad (11.14)$$

Substituindo em (11.13) e rearranjando:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S - \sum_{i=1}^{n} F_{i0}(H_i - H_{i0}) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{\sum_{i=1}^{n} N_i C_{Pi}} \quad (11.15)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - \dot{W}_S - \sum_{i=1}^{n} F_{i0}C_{Pi}(T - T_{i0}) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{\sum_{i=1}^{n} N_i C_{Pi}} \quad (11.16)$$

Considerando que a capacidade calorífica da mistura de alimentação é semelhante à capacidade calorífica da mistura final após a reação, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^{n} N_i\, C_{Pi} = \sum_{i=1}^{n} N_{i0}\, C_{Pi} = N_{A0}\sum_{i=1}^{n} \theta_i\, C_{Pi} = N_{A0}C_{PS};\ C_{PS} = \sum_{i=1}^{n} \theta_i\, C_{Pi} \quad (11.17)$$

Em termos de vazão molar:

$$\sum_{i=1}^{n} F_{i0}C_{Pi} = F_{A0}C_{PS} \quad (11.18)$$

Substituindo em (11.16):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S - F_{A0}C_{PS}(T - T_0) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{N_{A0}C_{PS}} \tag{11.19}$$

Estendendo a equação (11.19) para múltiplas reações:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - \sum_{i=1}^{n} F_{i0}C_{Pi}(T - T_{i0}) - V\sum_{i=1}^{q} \Delta H_{Rxji}(-r_{ji})}{\sum_{i=1}^{n} N_i C_{Pi}} \tag{11.20}$$

## 11.2. Aplicação em um reator batelada adiabático

Para o processo em batelada:

$$F_{A0} = 0$$

Substituindo em (11.20):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{\sum_{i=1}^{n} N_i C_{Pi}} \tag{11.21}$$

A variação de mols do componente genérico 'i' em função da conversão pode ser escrita como:

$$N_i = N_{A0}(\theta_i + \nu_i X_A) \tag{11.22}$$

Substituindo em (11.21):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{N_{A0}\left(\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X_A\right)} \tag{11.23}$$

Considerando operação adiabática e supondo desprezível o efeito térmico do trabalho de eixo, $\dot{Q} = 0$ e $W_S = 0$, obtém-se:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{N_{A0}\left(\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X_A\right)} \tag{11.24}$$

$$(-\Delta H_{Rx})(-r_A)V = N_{A0}(C_{PS} + \Delta C_P X_A)\frac{dT}{dt} \tag{11.25}$$

$$\Delta H_{Rx} = \Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R) \tag{11.26}$$

Escrevendo o balanço molar para 'A':

$$N_{A0}\frac{dX_A}{dt} = (-r_A)V \tag{11.27}$$

Substituindo (11.26) e (11.27) em (11.25):

$$[\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_P(T - T_R)]N_{A0}\frac{dX_A}{dt} = N_{A0}(C_{PS} + \Delta C_P X_A)\frac{dT}{dt} \tag{11.28}$$

Separando as variáveis e integrando:

$$-\int_{T_0}^{T}\frac{1}{[\Delta H_{Rx}^0+\Delta C_P(T-T_R)]}dT = \int_0^{X_A}\frac{1}{(C_{PS}+\Delta C_P X_A)}dX_A \tag{11.29}$$

$$X_A = \frac{C_{PS}(T-T_0)}{-[\Delta H_{Rx}^0+\Delta C_P(T-T_R)]} \tag{11.30}$$

Assim, para um reator batelada é possível encontrar uma solução analítica que correlacione temperatura com conversão. O estudo de processos em regime transiente ao longo do tempo de reação requer a utilização de integração numérica em sua solução. O item 11.2 representa apenas um exemplo do que pode ser feito com o balanço de energia em regime transiente. Existem casos em que o processo não é adiabático, ou seja, a equação (11.30) não seria mais válida e a dedução deve ser refeita a partir da equação (11.23).

### 11.3. Exercício resolvido

A reação em fase líquida A ➔ R está ocorrendo em um reator batelada ideal. A reação é homogênea, irreversível e de segunda ordem. A 150°C, o valor de k é de 7,6 L/(mol h). A variação de entalpia na reação é igual a -37,5 kcal/mol (independente da temperatura). A concentração inicial de A é igual a 0,65 mol/L.

a) Se o reator for operado isotermicamente a 150 °C, qual será o tempo necessário para atingir uma conversão de 95%?

b) O reator deve ser mantido isotérmico a 150 °C ao longo de todo o curso da reação. Água de resfriamento está disponível a 30 °C a uma vazão de 6000 kg/h. Se o volume do reator for de 1000 L e o coeficiente global de transferência de calor for igual a 500 kcal/(m² h °C), quanta área de transferência de calor tem que ser instalada no reator?

c) Qual a temperatura final da mistura após uma conversão de 95% se o reator for operado adiabaticamente? Considerar $T_0$= 150°C e $C_{PA}$= 100 cal/(mol K)

d) Se o reator for operado adiabaticamente e a temperatura inicial for 150 °C, o tempo necessário para atingir $X_A$= 0,95 será maior, igual ou menor do que aquele calculado no item 'a'? Considerar E= 6000 cal/mol.

## Solução

a) Balanço molar para 'A':

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A^2V = -kC_{A0}^2(1 - X_A)^2V$$

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A)^2 \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{kC_{A0}}\left(\frac{X_A}{1-X_A}\right) = \frac{1}{7{,}6x0{,}65}\left(\frac{0{,}95}{1-0{,}95}\right) = 3{,}85\ h$$

b) Balanço de energia:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a-T)+(-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{N_{A0}\left(\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}+\Delta C_P X_A\right)}$$ ; Processo isotérmico ➔ $\frac{dT}{dt} = 0$:

$$UA(T_a - T) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)V = 0$$

A máxima taxa de geração de calor se dá no início da reação quando $(-r_A)$ apresenta seu valor máximo:

$$(-r_A)_0 = kC_{A0}^2 = 7{,}6x0{,}65^2 = 3{,}211\ \frac{mol}{L\ h}$$

Entende-se que o valor de U dado no enunciado corresponde à vazão máxima de fluido refrigerante. Esta vazão pode ser reduzida à medida que a reação caminha para o final e libera menos calor. Porém, o projeto da área de troca térmica deve ser feito para a condição crítica, ou seja, quando a troca de calor é máxima. Assim, o balanço de energia é aplicado para as condições iniciais da reação, como segue:

$$UA(T_a - T) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)_0V = 0$$

$$500000xA(30 - 150) + 37500x3{,}211x1000 = 0$$

$$A = 2\ m^2$$

c) Aplicando a equação (11.30):

$$X_A = \frac{C_{PS}(T-T_0)}{-\left[\Delta H_{Rx}^0+\Delta C_P(T-T_R)\right]}$$

$$C_{PS} = \sum_{i=1}^{n}\theta_i\, C_{Pi} = 1x100 = 100\ \frac{cal}{mol\ K}$$

Considerando $\Delta C_P = 0$:

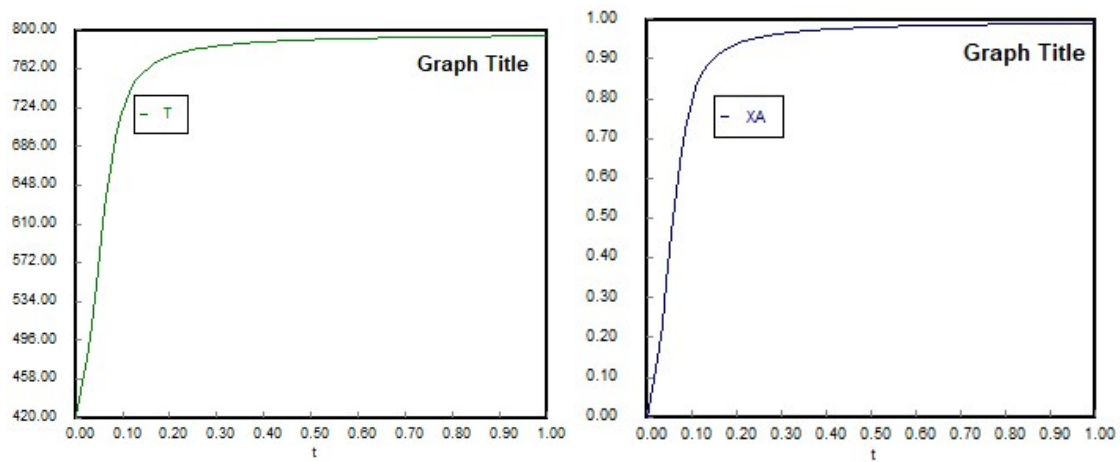
$$T = T_0 - \frac{\Delta H_{Rx}^0 X_A}{C_{PS}} = 150 - \frac{(-3 \qquad )0{,}95}{100}$$

$$T = 506\ ^\circ C$$

d) Escrevendo os balanços molar e de energia:

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A)^2 = 7{,}6exp\left[\frac{6000}{1{,}987}\left(\frac{1}{423} - \frac{1}{T}\right)\right]0{,}65(1 - X_A)^2$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A)V}{N_{A0}\left(\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X_A\right)} = \frac{37500x7{,}6exp\left[\frac{6000}{1{,}987}\left(\frac{1}{423} - \frac{1}{T}\right)\right]0{,}65^2(1-X_A)^2}{0{,}65x1}$$

Trata-se de um sistema de equações diferenciais ordinárias (SEDO) cuja resolução pode ser obtida através do software polymath, como segue:

Assim, são necessárias 0,223 h (13,38 min) para atingir 95% de conversão em operação adiabática. Conforme esperado, o tempo é bem menor do que aquele calculado no item ‘a’, visto que a temperatura da reação aumenta cerca de 5 vezes, aumentando também a velocidade da reação.

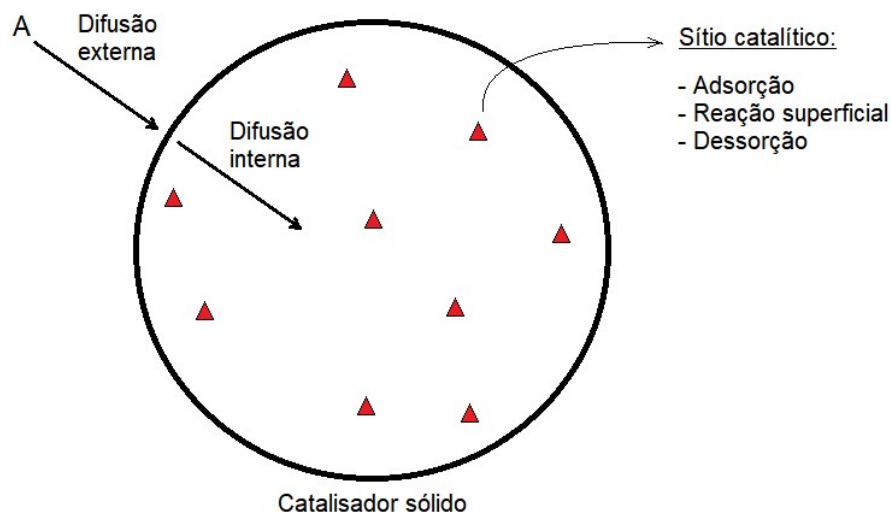
# AULA 12 – REATORES CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS

Na indústria química, em geral, buscam-se sempre as maiores conversões para uma dada reação, de forma a diminuir o custo de separação, aumentar a produtividade e, consequentemente, o lucro. Em grande parte das reações, um catalisador se mostra necessário para atingir tais conversões. Nestes casos o projeto do reator está diretamente relacionado à massa de catalisador necessária; ou seja, deve-se calcular a massa necessária de catalisador para se obter uma dada conversão. O volume do reator já não é mais tão importante quanto antes (projetos de CSTR e PFR), devendo apenas ser suficiente para comportar a massa de catalisador calculada. A catálise heterogênea tem maior interesse econômico, visto que, a separação de catalisadores homogêneos do meio reacional é mais dispendiosa. Neste capítulo é exemplificado um mecanismo de catálise heterogênea (como também mostrado na apostila de CQA), seguido de ilustrações de tipos de reatores catalíticos e exercícios resolvidos.

## 12.1. Mecanismo de catálise heterogênea

Num mecanismo de catálise envolvendo catalisador sólido podem ser listadas as etapas a seguir, as quais estão ilustradas na Figura 12.1.

a) Difusão dos reagentes até a superfície do catalisador (difusão externa)
b) Difusão dos reagentes da superfície do catalisador até o sítio catalítico (difusão interna)
c) Adsorção dos reagentes
d) Reação superficial
e) Dessorção dos produtos
f) Difusão dos produtos até a superfície do catalisador (difusão interna)
g) Difusão dos produtos até o seio do fluido (difusão externa)

Figura 12.1- Mecanismo catalítico em catalisador sólido.

Para meios não muito viscosos, as etapas de difusão interna e externa podem ser desprezadas tornando a descrição matemática mais simples. Esta descrição simplificada com as etapas de adsorção, reação superficial e dessorção é conhecida como modelo LHHW e será mostrada a seguir.

Considere a seguinte reação a ser realizada em presença de catalisador sólido:

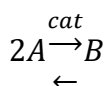
$$2A \underset{\leftarrow}{\overset{cat}{\rightarrow}} B$$

As Figuras 12.2, 12.3 e 12.4 ilustram as etapas de adsorção, reação superficial e dessorção respectivamente.

Figura 12.2 – Adsorção de A.

Figura 12.3 – Reação superficial.

Figura 12.4 – Dessorção de B.

Utilizando a simbologia:

S: Sítio vazio;
AS: Sítio ocupado por A;
BS: Sítio ocupado por B;

podem-se escrever as equações químicas e respectivas leis de velocidade a seguir.

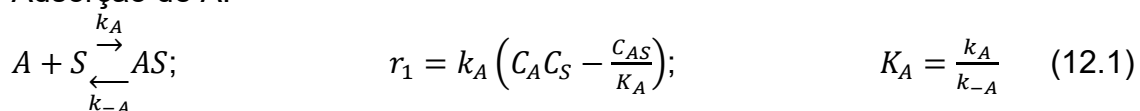
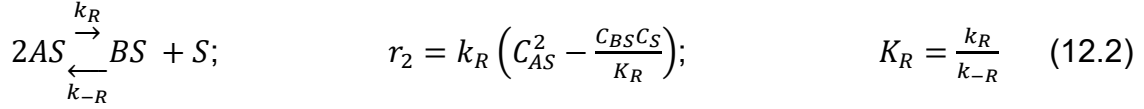
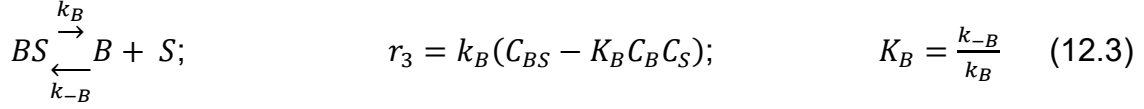
Adsorção de A:

$$A + S \underset{k_{-A}}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} AS; \qquad r_1 = k_A\left(C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_A}\right); \qquad K_A = \frac{k_A}{k_{-A}} \qquad (12.1)$$

Reação superficial:

$$2AS \underset{k_{-R}}{\overset{k_R}{\rightleftarrows}} BS + S; \qquad r_2 = k_R \left( C_{AS}^2 - \frac{C_{BS}C_S}{K_R} \right); \qquad K_R = \frac{k_R}{k_{-R}} \qquad (12.2)$$

Dessorção de B:

$$BS \underset{k_{-B}}{\overset{k_B}{\rightleftarrows}} B + S; \qquad r_3 = k_B(C_{BS} - K_B C_B C_S); \qquad K_B = \frac{k_{-B}}{k_B} \qquad (12.3)$$

Nestas equações, o k (minúsculo) representa a constante de velocidade e o K (maiúsculo) representa a constante de equilíbrio. Cada etapa é considerada elementar e reversível. A velocidade global da reação ($r_{Global}$) pode ser definida como a velocidade da etapa mais lenta do processo (hipótese de etapa lenta). De forma ilustrativa, será feita a suposição de que a etapa mais lenta deste processo é a reação superficial:

$$r_{Global} = r_2 = k_R \left( C_{AS}^2 - \frac{C_{BS}C_S}{K_R} \right) \qquad (12.4)$$

A hipótese de etapa lenta considera que a constante de velocidade das demais etapas são infinitamente maiores do que a constante de velocidade da etapa lenta, como segue:

$$k_R = Finito; \quad k_A = k_B = \infty \qquad (12.5)$$

Isto gera as seguintes simplificações nas equações (12.1) e (12.3):

$$k_A = \infty \Rightarrow C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_A} = 0 \Rightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S \qquad (12.6)$$

$$k_B = \infty \Rightarrow C_{BS} - K_B C_B C_S = 0 \Rightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S \qquad (12.7)$$

O balanço de sítios totais contabiliza tanto os sítios ocupados quanto os sítios vazios, como segue:

$$C_{ST} = C_{AS} + C_{BS} + C_S \qquad (12.8)$$

$$C_{ST} = K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + C_S \qquad (12.9)$$

$$C_{ST} = C_S(K_A C_A + K_B C_B + 1) \qquad (12.10)$$

$$C_S = \frac{C_{ST}}{(K_A C_A + K_B C_B + 1)} \qquad (12.11)$$

Substituindo (12.6) e (12.7) em (12.4):

$$r_{Global} = r_2 = k_R \left[ (K_A C_A C_S)^2 - \frac{C_{BS} C_S C_S}{K_B K_R} \right] \qquad (12.12)$$

$$r_{Global} = k_R (K_A C_S)^2 \left[ {C_A}^2 - \frac{C_{BS}}{K_B K_R {K_A}^2} \right] \qquad (12.13)$$

A constante de equilíbrio para uma dada reação elementar é escrita como o produto das concentrações dos produtos no equilíbrio elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos dividido pelo produto das concentrações dos reagentes no equilíbrio elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos. Aplicando esta definição a cada etapa aqui mostrada, obtém-se:

$$K_A = \frac{C_{ASe}}{C_{Ae}C_{Se}} \; ; \qquad K_B = \frac{C_{Be}C_{Se}}{C_{BSe}} \; ; \qquad K_R = \frac{C_{BSe}C_{Se}}{C_{ASe}^2} \tag{12.14}$$

Assim, o denominador na equação (12.13) pode ser escrito como:

$$K_A{}^2 K_B K_R = \left(\frac{C_{ASe}}{C_{Ae}C_{Se}}\right)^2 \frac{C_{Be}C_{Se}}{C_{BSe}} \frac{C_{BSe}C_{Se}}{C_{ASe}^2} = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}^2} \tag{12.15}$$

Assim, conclui-se que este denominador é a própria constante de equilíbrio da reação global ($K_C$):

$$K_C = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}^2} = K_A{}^2 K_B K_R \tag{12.16}$$

Substituindo (12.16) em (12.13) obtém-se a equação final:

$$r_{Global} = \frac{k_R C_{ST}^2 K_A{}^2 \left[C_A{}^2 - \frac{C_B}{K_C}\right]}{(K_A C_A + K_B C_B + 1)^2} \tag{12.17}$$

O produto de constantes $k_R C_{ST}^2 K_A{}^2$ pode ser agrupado em uma única constante $k_{Cat}$:

$$k_{Cat} = k_R C_{ST}^2 K_A{}^2 \tag{12.18}$$

$$r_{Global} = \frac{k_{Cat} \left[C_A{}^2 - \frac{C_B}{K_C}\right]}{(K_A C_A + K_B C_B + 1)^2} \tag{12.19}$$

Na equação (12.19), o termo entre parênteses no denominador é adimensional, enquanto que os demais termos têm as seguintes unidades:

$C_A$ e $C_B$: $\frac{mol}{L}$

$K_C$: $\frac{L}{mol}$ (a unidade do $K_C$ depende da estequiometria da reação)

$k_{Cat}$: $\frac{L^2}{mol \min gcat}$; sendo gcat = grama de catalisador

Para reações em fase gasosa, a equação de velocidade pode ser escrita em termos de pressão parcial, como exemplificado para a reação A ➔ B em (12.20), considerando a reação superficial como etapa lenta.

$$(-r_A)^* = \frac{kP_A}{(1+K_AP_A+K_BP_B)} \quad (12.20)$$

As etapas de adsorção e dessorção afetam diretamente a velocidade da reação através das constantes de equilíbrio adsorção/dessorção ($K_A$ e $K_B$). O aumento da temperatura facilita a quebra das ligações entre moléculas e os sítios ativos, ou seja, aumenta a taxa de dessorção, diminuindo $K_A$ e $K_B$. Por consequência, a velocidade da reação aumenta. Assim, pode-se considerar que, para temperaturas muito altas, $1 \gg K_AP_A + K_BP_B$, e a equação (12.20) se torna:

$$(-r_A)^* = kP_A \quad (12.21)$$

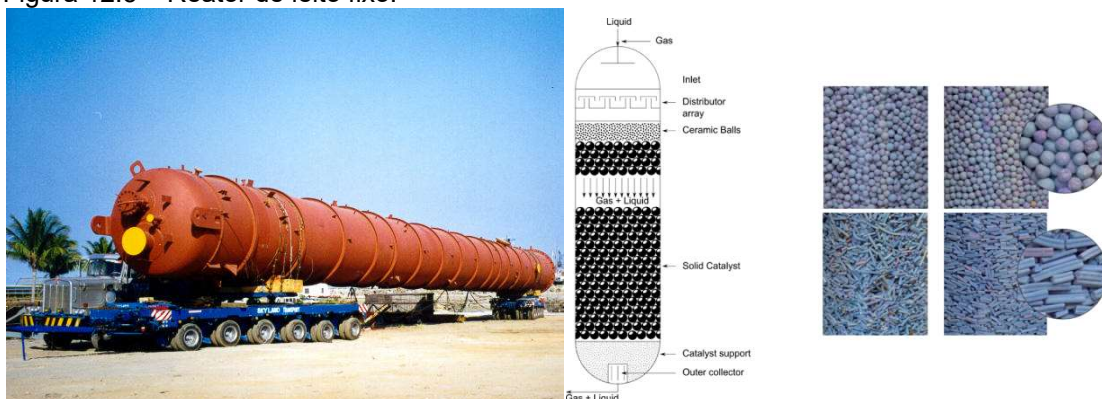
Para reação reversível, (12.21) se torna:

$$(-r_A)^* = k\left(P_A - \frac{P_B}{K_P}\right)$$

## 12.2. Tipos de reatores catalíticos

O tipo mais comum de reator catalítico é o reator de leito recheado (Packed Bed Reactor – PBR). A operação deste reator é feita de forma contínua e pode ser realizada mantendo-se o leito fixo ou fluidizado.

O leito fixo consiste na disposição de partículas de catalisador de forma empacotada, preenchendo todo o volume do reator. Este tipo de reator pode operar tanto na vertical quanto na horizontal e costuma atingir altas conversões e apresentar baixo custo de operação. Dentre suas desvantagens, podem-se destacar: formação de canais preferenciais, dificuldades de manutenção e no controle da temperatura. A Figura 12.5 ilustra o reator de leito fixo.

Figura 12.5 – Reator de leito fixo.

No leito fluidizado, as partículas de catalisador ficam suspensas através do fluxo ascendente de fluido. Este tipo de reator opera na vertical e pode ser equipado com um dispersor como mostrado na Figura 12.6. Além disso, o leito fluidizado conta com boa mistura, uniformidade de temperatura e possibilidade

de regeneração do catalisador através de loop auxiliar. Por outro lado, fluxos muito turbulentos podem ocasionar a quebra das partículas. O processo de catálise por leito fluidizado é mais difícil de caracterizar matematicamente do ponto de vista da mecânica dos fluidos e ampliação de escala.

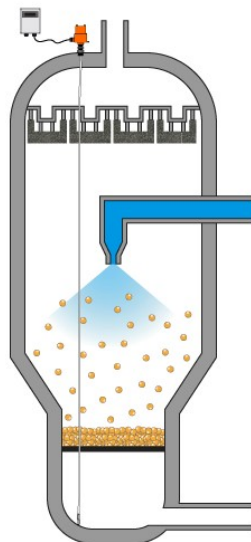
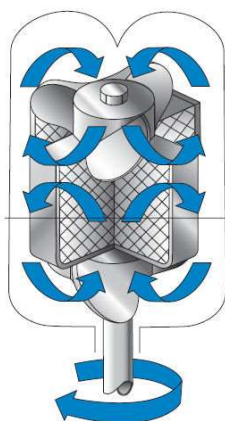
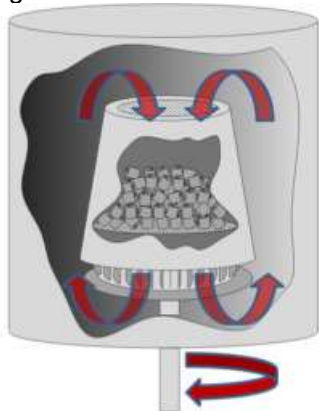
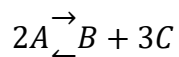
Figura 12.6 – Reator de leito fluidizado.

O reator CSTR de cesta rotativa (modelo Carberry) contém uma hélice cujo rotor é constituído de compartimentos que armazenam o catalisador. O contato entre o fluido e o catalisador é feito através da rotação desta hélice durante a operação. O reator Carberry é isento de gradientes e permite a realização de estudos catalíticos avançados combinando líquido e gás com catalisador sólido, estudos de química de superfície e caracterização de catalisadores. A Figura 12.7 ilustra este tipo de reator.

Figura 12.7 – Reator de cesta rotativa (Carberry).

O CSTR com recirculação interna (modelo Berty) contém, em seu interior, um leito fixo de partículas de catalisador e um rotor que permite a recirculação

do fluido através deste leito. Este tipo de reator evita a quebra de partículas e formação de gradientes, além de poder operar com pressões elevadas. Um esquema da operação deste reator é mostrado na Figura 12.8.

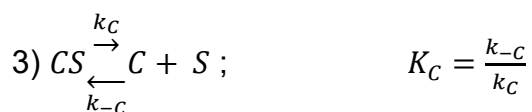
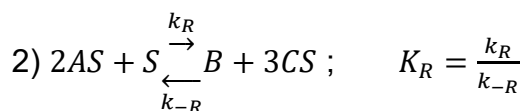
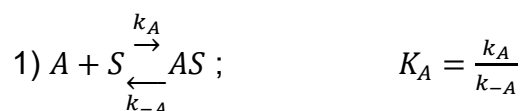
Figura 12.8 – Reator de recirculação interna (Berty).

## 12.3. Exercícios resolvidos

12.3.1. A decomposição de $NH_3$ (A) em $N_2$ (B) e $H_2$ (C) é catalisada por Pt e tem a seguinte estequiometria:

$$2A \rightleftarrows B + 3C$$

Considere que esta reação ocorra através do mecanismo a seguir:

1) $A + S \underset{k_{-A}}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} AS$ ; $\qquad K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$

2) $2AS + S \underset{k_{-R}}{\overset{k_R}{\rightleftarrows}} B + 3CS$ ; $\qquad K_R = \frac{k_R}{k_{-R}}$

3) $CS \underset{k_{-C}}{\overset{k_C}{\rightleftarrows}} C + S$ ; $\qquad K_C = \frac{k_{-C}}{k_C}$

Determine a expressão da velocidade global da reação considerando a dessorção de $H_2$ como etapa lenta.

<u>Solução</u>

As velocidades das etapas podem ser escritas como:

$$r_1 = k_A\left(C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_A}\right)$$

$r_2 = k_R\left(C_{AS}^2 C_S - \frac{C_B C_{CS}^3}{K_R}\right)$

$r_3 = k_C(C_{CS} - K_C C_C C_S)$

$K_C$, na notação deste exercício, é a constante de equilíbrio adsorção/dessorção de C ($H_2$). A constante de equilíbrio da reação global em termos de concentração será denotada por $K_{eq}$.

Considerando a dessorção de C como etapa lenta:

$r_{Global} = r_3 = k_C(C_{CS} - K_C C_C C_S)$

$k_A = \infty$: $C_{AS} = K_A C_A C_S$

$k_R = \infty$: $C_{CS} = \sqrt[3]{\frac{K_R C_S C_{AS}^2}{C_B}} = \sqrt[3]{\frac{K_R C_S^3 K_A^2 C_A^2}{C_B}}$

Balanço de sítios

$C_{ST} = C_{AS} + C_{CS} + C_S$

$C_{ST} = K_A C_A C_S + C_S\sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} + C_S$

$$C_S = \frac{C_{ST}}{\left(K_A C_A + \sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} + 1\right)}$$

Substituindo na equação de taxa global:

$$r_{Global} = k_C\left(C_S\sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} - K_C C_C C_S\right)$$

$$r_{Global} = \frac{k_C C_{ST}\left(\sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} - K_C C_C\right)}{\left(K_A C_A + \sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} + 1\right)}$$

No equilíbrio: $r_{Global} = 0$ ➔ $\sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_{Ae}^2}{C_{Be}}} = K_C C_{Ce}$

$$\frac{K_R K_A^2 C_{Ae}^2}{C_{Be}} = K_C^3 C_{Ce}^3$$

$$\frac{K_R K_A^2}{K_C^3} = \frac{C_{Be} C_{Ce}^3}{C_{Ae}^2} = K_{eq}$$

$$\sqrt[3]{K_{eq}} = \frac{\sqrt[3]{K_R K_A^2}}{K_C}$$

$$r_{Global} = \frac{k_C C_{ST}\sqrt[3]{K_R K_A^2}\left(\sqrt[3]{\frac{C_A^2}{C_B}} - \frac{K_C C_C}{\sqrt[3]{K_R K_A^2}}\right)}{\left(K_A C_A + \sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} + 1\right)}$$

$$r_{Global} = \frac{k_{Cat}\left(\sqrt[3]{\frac{C_A^2}{C_B}} - \frac{C_C}{\sqrt[3]{K_{eq}}}\right)}{\left(K_A C_A + \sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} + 1\right)}$$

Sendo: $k_{Cat} = k_C C_{ST} \sqrt[3]{K_R K_A^2}$

12.3.2. Considere a reação do exercício anterior. Sabendo-se que $K_P$= 1500 atm² e $\Delta H_{Rx} = -21448\ \frac{cal}{mol}$ a 400 °C, determine os parâmetros cinéticos da equação da velocidade global com base nos dados experimentais da tabela a seguir, obtidos para uma temperatura de 1411 K. $C_{A0}$= 0,0023 mol $L^{-1}$

| $X_A$ | 0 | 0,14 | 0,28 | 0,36 | 0,44 | 0,50 | 0,60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-r_A$ (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) | $1x10^{-5}$ | $8,8x10^{-6}$ | $2,8x10^{-6}$ | $1,76x10^{-6}$ | $1,52x10^{-6}$ | $1,28x10^{-6}$ | $5,6x10^{-7}$ |

## Solução

A constante de equilíbrio em termos de concentração pode ser calculada através da equação (8.28):

$$\gamma = 3 + 1 - 2 = 2$$

$$K_{eq,400°C} = \frac{K_P}{(RT)^{\gamma}} = \frac{1500}{(0,08\qquad)^2} = 0,4925\,\frac{mol^2}{L^2}$$

$$K_{eq,1411K} = K_{eq,673K}\,exp\left[\frac{\Delta H_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{673} - \frac{1}{1411}\right)\right]$$

$$K_{eq,1411} = 0,4925 exp\left[\frac{-21}{1,987}\left(\frac{1}{673} - \frac{1}{1411}\right)\right] \rightarrow K_{eq,1411K} = 1,12x10^{-4}\,\frac{mol^2}{L^2}$$

Conforme deduzido no exercício anterior:

$$r_{Global} = \frac{k_{Cat}\left(\sqrt[3]{\frac{C_A^2}{C_B}} - \frac{C_C}{\sqrt[3]{K_{eq}}}\right)}{\left(K_A C_A + \sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_A^2}{C_B}} + 1\right)} = -r_A$$

$$-r_A = \frac{k_{Cat}\left[\sqrt[3]{\frac{C_{A0}(1-X_A)^2}{X_A}} - \frac{3C_{A0}X_A}{\sqrt[3]{K_{eq}}}\right]}{\left[K_A C_{A0}(1-X_A) + \sqrt[3]{\frac{K_R K_A^2 C_{A0}(1-X_A)^2}{X_A}} + 1\right]}$$

Desta forma, os parâmetros a serem determinados são: $k_{Cat}$, $K_A$ e $K_R$.

Através do método dos mínimos quadrados e da ferramenta solver do Excel foi feito o ajuste dos parâmetros, obtendo-se:

$K_A = K_R = 0$ e $k_{Cat} = 3{,}48x10^{-5}\ \frac{L^{\frac{1}{3}}mol^{\frac{2}{3}}}{gcat\ s}$ com $R^2$= 0,87.

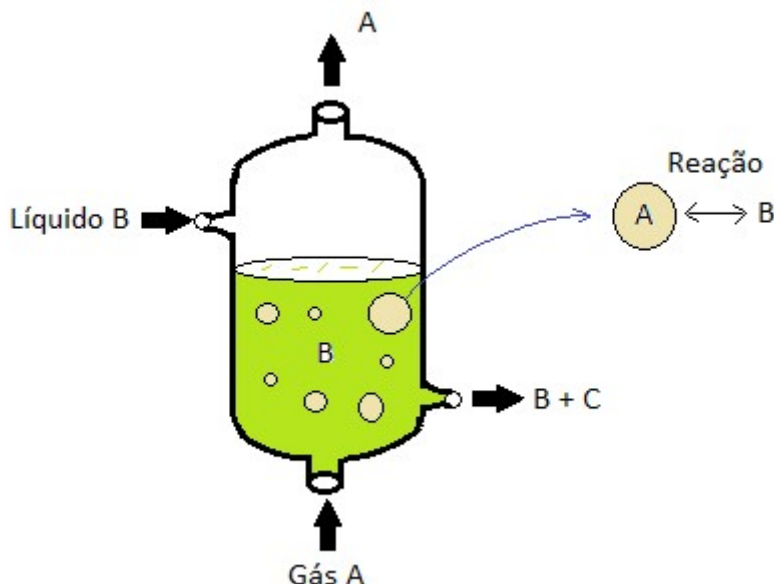
Este resultado torna o denominador da equação de velocidade igual a 1, indicando que o sistema pode ser considerado como pseudo-homogêneo.

# AULA 13 – REATORES NÃO IDEAIS

Num reator industrial, muitas vezes, a operação prática não reflete o resultado previsto no projeto. Isto se deve às hipóteses de idealidade consideradas no projeto, tais como mistura perfeita, ausência de canais preferenciais, dentre outras. Para identificar a possível discrepância entre o projeto e o reator real pode ser feito um experimento com traçador conforme descrito a seguir.

## 13.1. Distribuição de tempos de residência (DTR)

Considere a reação heterogênea (líquido-gás) $A_{(gás)} + B_{(Líq)} \rightarrow C_{(Líq)}$ ocorrendo no reator contínuo mostrado na Figura 13.1.

Figura 13.1 – Reator líquido-gás

Neste processo, o gás 'A' é borbulhado no líquido 'B', sendo que a reação ocorre na interface entre a bolha e o líquido, como ilustrado na Figura 13.1. À medida que o componente 'A' vai sendo consumido, as bolhas vão diminuindo de tamanho ao longo do reator. Dependendo do caminho tomado por cada bolha no reator, ela pode reagir em maior ou menor quantidade. Assim, bolhas de diferentes tamanhos chegarão às superfícies do líquido, ou seja, cada uma teve um tempo de residência diferente.

Diferentes tempos de residência também podem ser observados em reatores de leito recheado (PBR). Com o tempo, a disposição do recheio pode ser modificada devido à turbulência do fluxo. Isto pode gerar caminhos preferenciais em alguns pontos do reator, resultando em porções de fluido reacional com diferentes tempos de residência, como mostrados na Figura 13.2.

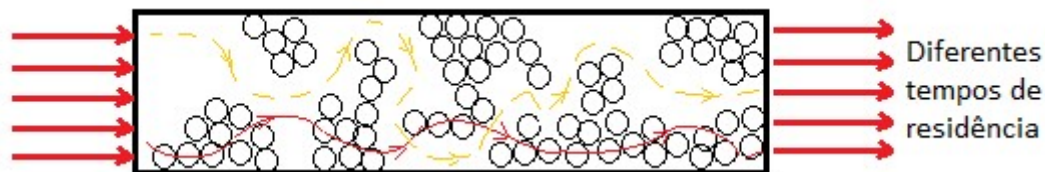
Figura 13.2 – Caminhos preferenciais em um PBR.

Um fenômeno parecido pode ocorrer em um CSTR. Dependendo das posições dos bocais de entrada e saída da mistura reacional, pode ocorrer o chamado “curto circuito”. Este fenômeno se refere a porções de fluido que percorreram um trajeto muito pequeno em relação ao volume do reator, resultando em baixo tempo de residência e, consequentemente, baixa conversão. Além disso, se o CSTR não tiver uma agitação adequada, podem se formar zonas com fluido estagnado, denominadas zonas mortas, como ilustrado na Figura 13.3.

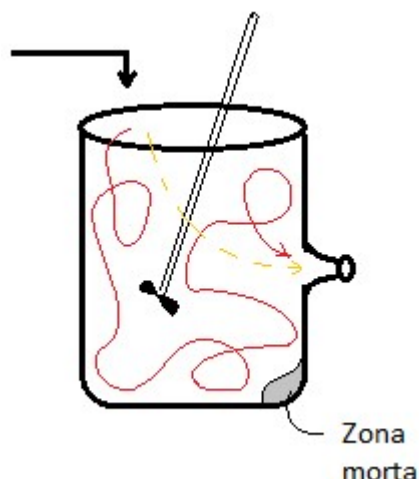
Figura 13.3 – Formação de curto circuito e zona morta num CSTR.

Conhecendo-se as frações de fluido referentes a cada tempo de residência é possível estimar quanto o sistema se distancia da idealidade. A composição destas frações denomina-se Distribuição de Tempos de Residência e pode ser determinada adicionando-se, à corrente, uma substância inerte com propriedades semelhantes às da mistura reacional, ou seja, um traçador. As moléculas do traçador irão se distribuir ao longo do fluxo e serão detectadas na saída do reator, como mostrado na Figura 13.4.

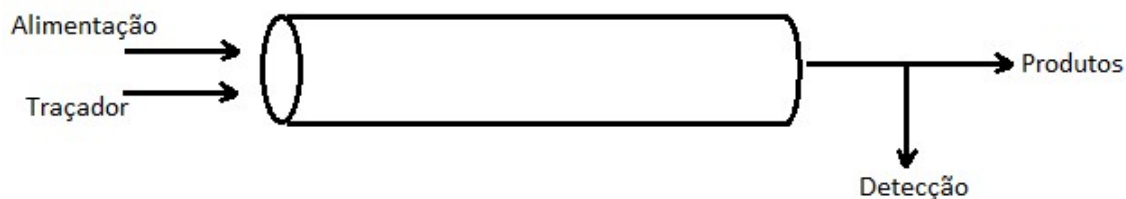
Figura 13.4 – Experimento para determinação da DTR.

Quanto ao traçador, pode ser feita a injeção tipo pulso ou degrau. A injeção tipo pulso consiste numa quantidade definida de traçador que é injetada rapidamente na corrente de entrada. Na injeção tipo degrau, o traçador é alimentado continuamente com vazão e concentração constantes. As Figuras 13.5 e 13.6 mostram estas duas injeções (gráficos da esquerda) com as respectivas respostas (gráficos da direita). C é a concentração do traçador e t é o tempo.

Figura 13.5 – Injeção tipo pulso.

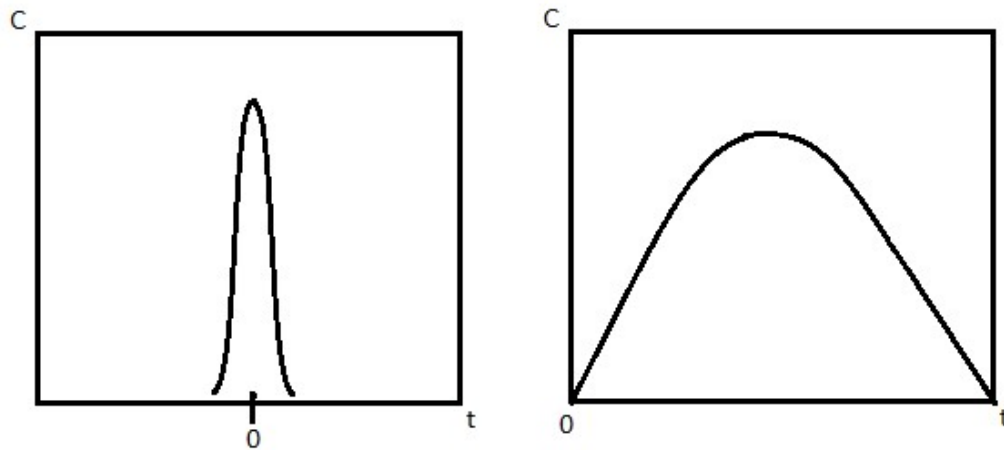
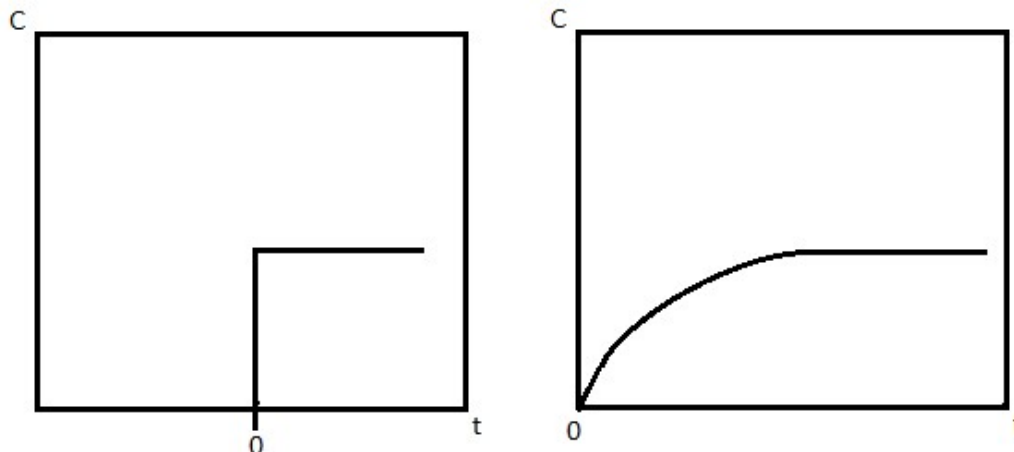
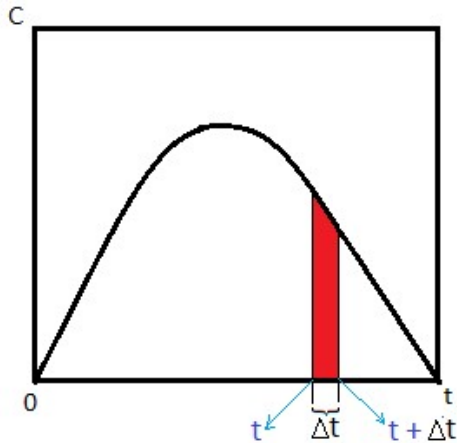



Figura 13.6 – Injeção tipo degrau.

A curva mais prática para se determinar a DTR é a da injeção tipo pulso, que será estudada a seguir. A concentração de traçador que deixa o reator será representada pela letra C e terá unidade de g/L. Assim, a vazão mássica ($\dot{m}$) pode ser escrita como:

$$\dot{m} = C\,.\,v \qquad (13.1)$$

sendo $v$, a vazão volumétrica em L/s.

A curva de concentrações de traçador na saída do reator mostra os diferentes tempos de residência. A área hachurada na Figura 13.7 representa a parcela de traçador, $\Delta$m, que saiu do reator entre os tempos ‘t’ e ‘t+$\Delta$t’.

Figura 13.7 – Parcela de traçador que sai no intervalo de tempo $\Delta t$.

Assim sendo, a quantidade $\Delta$m pode ser escrita como:

$$\Delta m = \dot{m}.\Delta t \quad (13.2)$$

$$\Delta m = C.v.\Delta t \quad (13.3)$$

Sendo $m_0$ a quantidade total de traçador injetada no reator:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{v.C}{m_0}.\Delta t \quad (13.4)$$

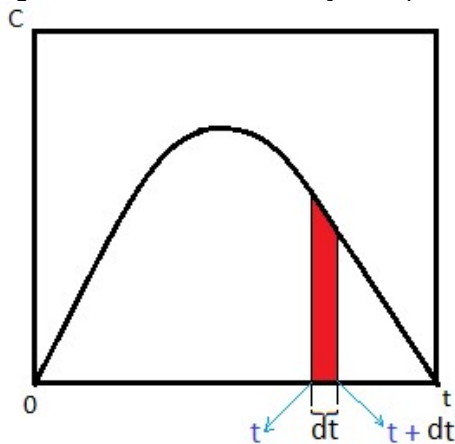
Define-se a função de distribuição de tempos de residência, E, como:

$$E = \frac{v.C}{m_0} \quad (13.5)$$

Assim:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = E.\Delta t \quad (13.6)$$

Fazendo $\Delta t \to 0$, o gráfico da Figura 13.7, se torna:

Figura 13.8 – Parcela de traçador que sai no intervalo de tempo dt.

Desta forma, dm será a massa que sai no intervalo de tempo dt, como segue:

$$\frac{1}{m_0} dm = E.dt \qquad (13.7)$$

O produto $E.dt$ corresponde à fração de traçador que permaneceu no reator entre os tempos ‘t’ e ‘t + dt’. Assim, obtém-se:

$$df = E.dt \qquad (13.8)$$

Sendo $f = \frac{m}{m_0}$.

Desta forma, para saber a parcela de traçador numa determinada faixa de tempos de residência, basta integrar a equação (13.8):

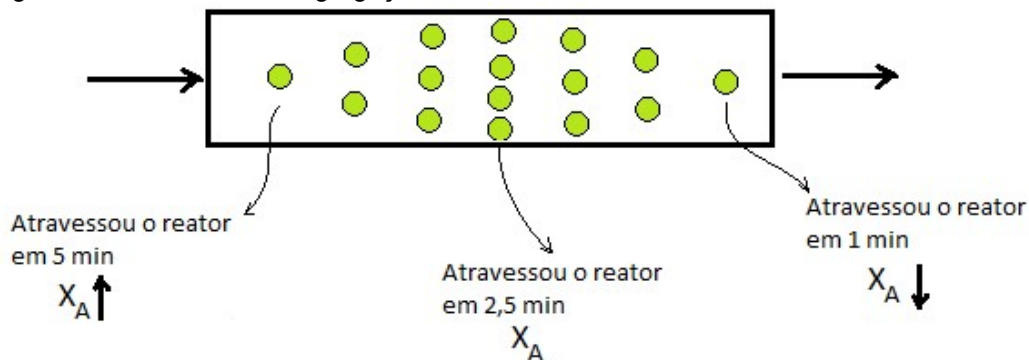
$$\int_{f_1}^{f_2} df = \int_{t_1}^{t_2} E.dt \qquad (13.9)$$

Sendo que:

$$\int_0^{\infty} E.dt = 1 \qquad (13.10)$$

## 13.2. Cálculos em um reator real (Modelo de segregação)

O modelo de segregação considera cada porção de fluido como um “mini-reator” batelada, cujo tempo de reação é o tempo de residência desta porção de fluido no reator real, como exemplificado na Figura 13.9.

Figura 13.9 – Modelo de segregação.

Desta forma, para determinar a conversão média final no reator real ($\bar{X}_A$), faz-se uma média ponderada das conversões em cada porção de fluido, utilizando-se a função de distribuição de tempos de residência, como segue:

$$\bar{X}_A = \int_0^{\infty} X_A.E\, dt \qquad (13.11)$$

## 13.3. Exercícios resolvidos

13.3.1. Um marcador não adsorvente foi injetado como um pulso exato na entrada de um recipiente tubular cheio com um recheio experimental, não poroso, projetado para promover mistura radial. A vazão volumétrica através do recipiente durante o teste foi de 150 L/min. A concentração do marcador no efluente do recipiente é dada na tabela a seguir.

| Tempo após a injeção (min) | Concentração do marcador (mmol/L) | Tempo após a injeção (min) | Concentração do marcador (mmol/L) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 16 | 22 |
| 2 | 0 | 18 | 16 |
| 4 | 0 | 20 | 11 |
| 6 | 2 | 22 | 7 |
| 8 | 12 | 24 | 5 |
| 10 | 37 | 26 | 3,8 |
| 12 | 35 | 28 | 2,7 |
| 14 | 28 | 30 | 2 |

a) Quanto marcador (em mols) foi injetado no reator?
b) Qual foi o volume de fluido no reator durante o teste do marcador?

Solução

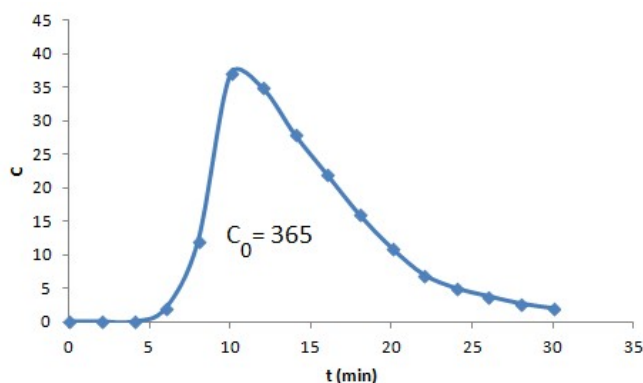
a) A função de distribuição de tempos de residência, E, pode ser escrita como:

$$E = \frac{v.C}{m_0} = \frac{C}{\left(\frac{m_0}{v}\right)} = \frac{C}{C_0}$$

O termo $C_0$ tem a seguinte unidade: $\frac{mmol\ min}{L}$ e pode ser obtido como segue:

$$C_0 = \int_0^{\infty} C\ dt$$

OBS.: Como a concentração de traçador está expressa em unidades de mol por volume, a quantidade '$m_0$' também será expressa em mol.

Aplicando o método dos trapézios:

$C_0 = 356\ \frac{mmol\ min}{L}$

Sabe-se que 'E' representa a fração de uma dada porção de traçador, portanto, para a quantidade total de traçador: E= 1.

$$E = \frac{v.C}{m_0} \rightarrow 1 = \frac{v.C_0}{m_0} \rightarrow 1 = \frac{150\left(\frac{L}{min}\right).0{,}365\left(\frac{mol\ min}{L}\right)}{m_0} \rightarrow m_0 = 54{,}75\ mol$$

b) Para determinar o volume da mistura reacional (volume útil do reator) deve calcular, inicialmente, o tempo espacial, $\tau$. O tempo espacial é o tempo de residência médio ($t_m$) no reator, o qual pode ser calculado pela seguinte média ponderada:

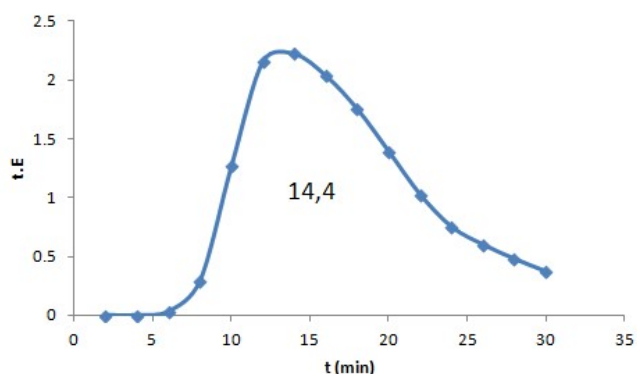
$$\tau = t_m = \frac{\int_0^\infty t.E\ dt}{\int_0^\infty E\ dt}$$

Como $\int_0^\infty E\ dt = 1$, o tempo espacial é calculado como:

$$\tau = \int_0^\infty t.E\ dt$$

Através da fórmula $E = \frac{v.C}{m_0}$ , calcula-se o valor de 't.E' para cada dado da tabela:

| Tempo após a injeção (min) | t.E | Tempo após a injeção (min) | t.E |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,000 | 16 | 0,964 |
| 2 | 0,000 | 18 | 0,789 |
| 4 | 0,000 | 20 | 0,603 |
| 6 | 0,033 | 22 | 0,422 |
| 8 | 0,263 | 24 | 0,329 |
| 10 | 1,014 | 26 | 0,271 |
| 12 | 1,151 | 28 | 0,207 |
| 14 | 1,074 | 30 | 0,164 |

Aplicando o método dos trapézios:

$$\tau = 14{,}4\ min \rightarrow \frac{V}{v} = 14{,}4 \rightarrow V = 14{,}4x150 = 2160\ L$$

13.3.2. O mesmo recipiente recheado do exercício anterior será usado para realizar uma reação irreversível de primeira ordem, não catalítica, em fase

líquida, com uma constante de taxa k= 0,04 $min^{-1}$. A vazão volumétrica através do reator será de 150 L/min.

a) Suponha que o reator obedeça ao modelo de segregação. Estime a conversão que será observada.

b) Quão menor seria o reator se ele operasse como um PFR ideal atingindo a mesma conversão calculada no item ‘a’?

Solução

a) A estimativa da conversão real pode ser feita através da equação 13.11:

$$\bar{X}_A = \int_0^{\infty} X_A . E\ dt$$

Aplicando o balanço molar para reação de primeira ordem com um único reagente em batelada (glóbulo):

$$X_A = 1 - exp(-kt)$$

Assim, calculam-se os valores de $X_A$ para todos os tempos da tabela e então calculam-se os valores de $X_A$.E:

| Tempo após a injeção (min) | $X_A$.E | Tempo após a injeção (min) | $X_A$.E |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,0000 | 16 | 0,0614 |
| 2 | 0,0000 | 18 | 0,0510 |
| 4 | 0,0000 | 20 | 0,0390 |
| 6 | 0,0012 | 22 | 0,0278 |
| 8 | 0,0102 | 24 | 0,0197 |
| 10 | 0,0424 | 26 | 0,0152 |
| 12 | 0,0700 | 28 | 0,0117 |
| 14 | 0,0695 | 30 | 0,0088 |

Pelo método dos trapézios: $\bar{X}_A = 0{,}428$

b) Considerando PFR ideal:

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} v_0}{k C_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)}$$

$$V = \frac{v_0}{k} ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)$$

$$V = \frac{150}{0{,}04} ln\left(\frac{1}{1-0{,}428}\right) = 2095\ L$$

O reator ideal teria um volume cerca de 3% menor.

# AULA 14 – EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P2

Assim como na Aula 7, os exercícios apresentados na Aula 14 possuem uma complexidade adicional, com o intuito de preparar o aluno para o projeto e a análise de sistemas reacionais em sua vida profissional. Estes exercícios são resolvidos passo a passo como segue.

14.1. Considere a reação reversível de primeira ordem $A \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} B$, a qual possui os seguintes dados:

$\Delta H_{Rx} = -20000\ \frac{cal}{mol} \quad (a\ 298\ K)$

$k_d = 5x10^6 exp\left(-\frac{6291}{T}\right) \quad min^{-1}$

$K_C = 6exp\left[-10065\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]$

$C_{PA}$= $C_{PB}$= 46 cal/(mol K)

A mistura reacional é uma solução líquida ideal de densidade constante em qualquer temperatura.

a) Determine a conversão de saída num PFR adiabático de 1500 L, com vazão de 100 L/min e alimentação $F_{A0}$= $F_{B0}$= 2 mol/min a 300 K.
b) Determine a conversão e a temperatura adiabáticas de equilíbrio considerando alimentação $F_{A0}$= $F_{B0}$= 2 mol/min a 300 K.
c) Suponha que a temperatura máxima permitida no reator é 60 °C, a alimentação é de 100 L/min de mistura: $F_{A0}$= 2 mol/min e $F_{B0}$= 0 a $T_0$= 50°C. Determine a conversão máxima a ser obtida num PFR adiabático. Qual seria o volume deste PFR?
d) Proponha uma solução para aumentar a conversão obtida no item (a) de modo que a temperatura de reação não ultrapasse 60°C. Demonstre matematicamente.

<u>Solução</u>

a) Aplicando as equações de balanço:

$\frac{dF_A}{dV} = -(-r_A)$

$\frac{dF_B}{dV} = (-r_A)$

$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A)}{F_{A0}(\sum \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X_A)}$

$(-r_A) = k_d C_{A0}\left[1 - X_A - \frac{\theta_B + X_A}{K_C}\right]$

$C_{A0} = \frac{F_{A0}}{v_0} = \frac{2}{100} = 0{,}02\ \frac{mol}{L}$ ; $\theta_B = 1; \Delta C_P = 0$

Integrando no Polymath obtém-se:

$X_A$= 4,7 %

b) Aplicando o balanço de energia e a equação de equilíbrio:

$$-F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T-T_{i0}) - \Delta H^0_{Rx}F_{A0}X_A = 0 \Rightarrow X_A = \frac{\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{Pi}(T-T_{i0})}{\Delta H^0_{Rx}} = \frac{(1x46+1x46)(T-300)}{-20000}$$

$$X_A = 0{,}0046(T-300)$$

$$K_C = \frac{\theta_B + X_{Ae}}{1-X_{Ae}} \Rightarrow X_{Ae} = \frac{K_C-1}{K_C+1}$$

$X_{Ae} = 6{,}2$ %

c) Considerando os balanços desenvolvidos no item (a) e integrando no Polymath:

Quando a temperatura atinge 60°C, a conversão é de 4,6% e o volume é de 228 L.

d) O aumento da conversão depende do deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de produtos. A presença do produto B faz com que a conversão de equilíbrio seja baixa, conforme calculado no item (b). Uma estratégia para deslocar o equilíbrio seria remover o componente B durante a reação através de um material capaz de exercer uma adsorção seletiva do produto. Ao rechear o reator com este material, as equações modificadas seriam:

$$\frac{dF_A}{dV} = -(-r_A)$$

$$\frac{dF_B}{dV} = 0$$

$$(-r_A) = k_d C_{A0}[1-X_A]$$

Porém, o aumento da conversão irá gerar mais calor, o qual deve ser removido devido ao limite de temperatura do reator. Assim, deve-se instalar uma camisa de resfriamento para manter a temperatura abaixo de 60°C. Considerando processo isotérmico:

$$\frac{dT}{dV} = 0$$

Assim o balanço molar fica:

$$\frac{dF_A}{dV} = -k_d C_{A0}[1-X_A]$$

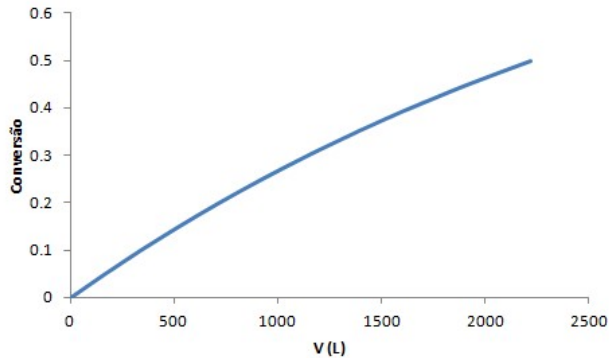
$$-F_{A0}\frac{dX_A}{dV} = -k_d C_{A0}[1-X_A]$$

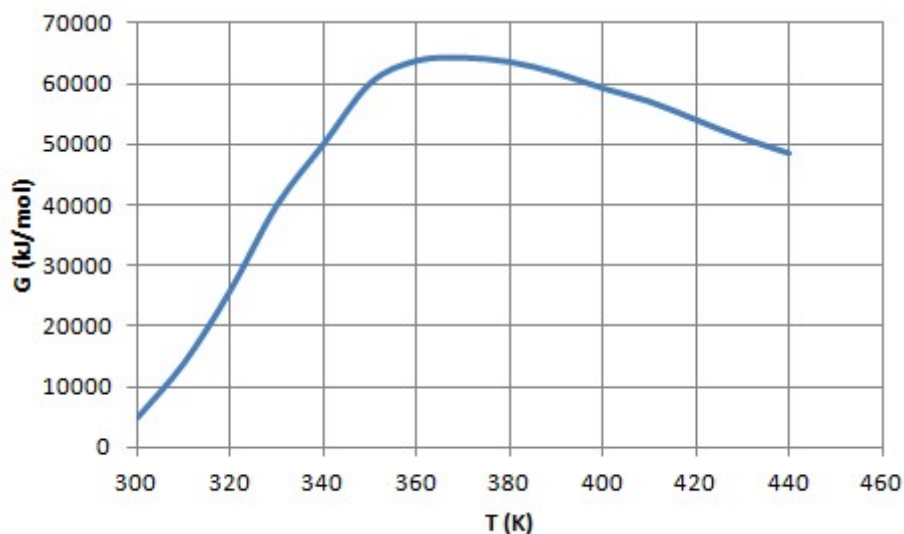
$$V = \frac{F_{A0}}{k_d C_{A0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{[1-X_A]}$$

$$V = \frac{F_{A0}}{k_d C_{A0}} ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)$$

Supondo que a temperatura da reação seja controlada em 60°C:

$$k_d = 5x10^6 exp\left(-\frac{6291}{333}\right) = 0{,}031 \quad min^{-1}$$

$$V = 3204\, ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)$$

Operando desta maneira, atinge-se 37,4% de conversão no reator de 1500 L.

14.2. A reação homogênea de 'A' com 'B' ocorre em uma solução orgânica. Um CSTR ideal com um volume de 10000 L está sendo usado. A vazão molar de alimentação de 'A' no CSTR ($F_{A0}$) é igual a 2000 mol/h e a fração molar de 'A' na alimentação é 0,2. A temperatura de alimentação do reator é de 50 °C. Como uma primeira aproximação, você pode admitir que o calor específico de todas as espécies é igual a 60 J/(mol K). A variação da entalpia na reação é aproximadamente constante e igual a -370000 kJ/(mol A). O reator tem uma serpentina de resfriamento para remover calor. A área de transferência de calor da serpentina é igual a 1 m². O coeficiente global de transferência de calor entre a serpentina e o conteúdo do reator é 800 kJ/(m² h K). A vazão do fluido de resfriamento através da serpentina é muito alta. O fluido de resfriamento entra e deixa a serpentina a 30 °C. O gráfico da geração de calor, G, é mostrado a seguir.

a) Explique o ponto de máximo na curva G
b) Qual é a conversão aproximada no efluente do reator?
c) Qual é a temperatura aproximada do efluente do reator?
d) O ponto de operação é intrinsecamente estável?
e) Encontre a temperatura de alimentação em que há risco de ignição.

Solução

a) A equação de G é dada por:

$$G = \frac{-\Delta H^0_{Rx}(-r_A)V}{F_{A0}}$$

Sabe-se que a temperatura afeta $(-r_A)$. Para reações irreversíveis, o aumento da temperatura causa o aumento do k, ou seja, o valor de G só aumentaria com a temperatura. Como a curva do gráfico apresenta um trecho decrescente, entende-se que a temperatura afeta negativamente o valor de $(-r_A)$ para uma dada faixa de temperaturas. Isto significa que a reação é reversível, ou seja, não depende somente do k, mas também do $K_C$, que também é função da temperatura. Isso explica o ponto de máximo na figura.

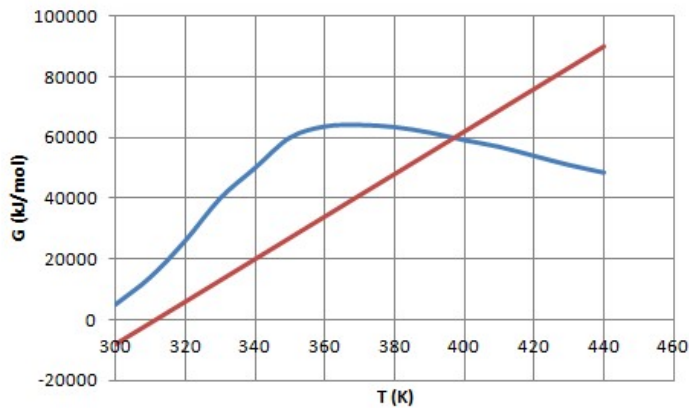
b) Determina-se a intersecção de G com R através da equação:

$$R = \left(\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi} + \frac{UA}{F_{A0}}\right) T - \left(\sum_{i=1}^{n} \theta_i C_{Pi} T_{i0} + \frac{UA}{F_{A0}} T_a\right)$$

$$R = \left(1x60 + 4x60 + \frac{800000x1}{2000}\right) T - \left(1x60x323 + 4x60x323 + \frac{800000x1}{2000} x303\right)$$

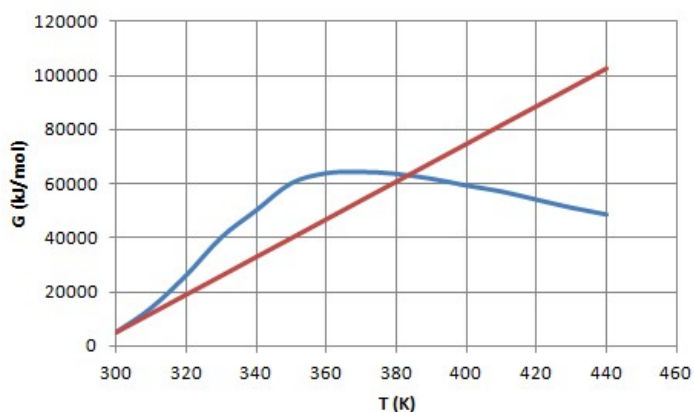
$$R = 700T - 218100$$

G= 60000 kJ/mol

$$G = \frac{-\Delta H^0_{Rx}(-r_A)V}{F_{A0}} = -\Delta H^0_{Rx} X_A$$

$$X_A = \frac{G}{-\Delta H^0_{Rx}} = \frac{60000}{370000} = 0{,}162$$

c) Na intersecção obtida no item anterior lê-se a temperatura: T= 395 K

d) Analisando o gráfico do item (b) observa-se que o ponto de operação é estável.

e) Variando $T_0$ na equação do R encontra-se uma condição com dois estados estacionários:

Esta condição corresponde a $T_0$= 280K (7 °C). Operando no estado estacionário inferior (T= 300 K), há risco de ignição.

14.3. A desidrogenação do metilciclo-hexano (M) para produzir tolueno (T) ocorreu sobre um catalisador 0,3% de $Pt/Al_2O_3$ em um reator catalítico diferencial. A reação ocorreu na presença de hidrogênio (H) para evitar a formação de coque.

a) Determine os parâmetros do modelo para cada uma das seguintes leis de velocidade.

(1) $(-r_M) = kP_M^{\alpha}P_H^{\beta}$; (2) $(-r_M) = \frac{kP_M}{1+K_MP_M}$;

(3) $(-r_M) = \frac{kP_MP_H}{(1+K_MP_M)^2}$; (4) $(-r_M) = \frac{kP_MP_H}{1+K_MP_M+K_HP_H}$

b) Qual lei de velocidade que melhor descreve os dados?

| $P_H$ (atm) | $P_M$ (atm) | $(-r_M)$ $\left(\frac{mol}{s\ kgcat}\right)$ |
|---|---|---|
| 1,0 | 1,00 | 1,20 |
| 1,5 | 1,00 | 1,25 |
| 0,5 | 1,00 | 1,30 |
| 0,5 | 0,50 | 1,10 |
| 1,0 | 0,25 | 0,92 |
| 0,5 | 0,10 | 0,64 |
| 3,0 | 3,00 | 1,27 |
| 1,0 | 4,00 | 1,28 |
| 3,0 | 2,00 | 1,25 |
| 4,0 | 1,00 | 1,30 |
| 0,5 | 0,25 | 0,94 |
| 2,0 | 0,05 | 0,41 |

## Solução

a) Fazendo a regressão não linear no Polymath obtém-se:

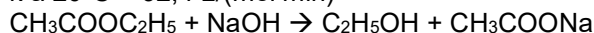
| $Modelo$ | Parâmetros | $R^2$ |
|---|---|---|
| (1) | k= 1,148<br>$\alpha$= 0,184<br>$\beta = -0{,}031$ | 0,0024 |
| (2) | k= 12,26<br>$K_M$= 9,03 | 0,98 |
| (3) | k= 8,41<br>$K_M$= 2,83 | 0,089 |
| (4) | k= 102<br>$K_M$= 85,2<br>$K_H$= 65,9 | 0,446 |

b) Conclui-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo (2).

# LISTAS DE EXERCÍCIOS

## LISTA 1

1) Uma solução aquosa de acetato de etila deve ser saponificada com uma solução diluída de hidróxido de sódio. A concentração inicial de acetato é 5 g/L e a densidade de mistura reacional permanecerá constante. A reação é de 2ª ordem irreversível. Calcule o tempo para saponificar 95% do éster a 40ºC num reator batelada.

Dados: k a 0ºC = 23,5 L/(mol min)
k a 20ºC = 92,4 L/(mol min)
$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa$

R: t = 1,1 min

2) A reação homogênea de segunda ordem em fase gasosa (A → R + S) ocorre em um reator batelada a volume constante e a uma pressão inicial de 1 atm. Experimentos realizados a 791 K encontraram uma conversão de 50% após 197 s de reação. Deseja-se produzir 2000 kg/dia de uma mistura reacional com uma conversão de 85% a 791 K.

Dados: Massa específica média da mistura = 30 Kg/m³
Tempo de carga, descarga e limpeza = 30 min
Dia de produção = 8 h

a) quantas bateladas são produzidas por dia e qual a carga de cada batelada?
b) qual o volume do reator utilizado?

R: a) $n^o_{bateladas} = 9$ b) V = 7,4 m³

3) A reação A → R é irreversível e de primeira ordem.
São conhecidas as seguintes características industriais de sua fabricação:

I- Utiliza-se um reator batelada de 4 metros de diâmetro e 2 metros de altura
II- O tempo morto é de 12 min
III- O reagente é introduzido no reator numa concentração de 1,5 mols/L
IV- A conversão é de 68%
V- A empresa opera em 3 turnos de 6 horas cada
VI- O reator opera a 90ºC.
VII- Nesta temperatura a constante de velocidade é igual a $1,42 \times 10^{-4}$ s$^{-1}$

Pede-se: a) O tempo de reação de cada batelada para a conversão desejada?
b) Quantas cargas são produzidas?
c) Qual a produção diária de R?

R: a) $t_r$ = 2,23 h b) $n^o_{bateladas} = 7$ c) $N_{Rt}$ = 179,4 kmol por dia

4) A reação irreversível em fase gasosa A → 3R é de ordem zero e ocorre isotermicamente. A concentração da mistura reacional inicial é de 2 mol/L e o sistema contém 40% em mols de inertes. A constante de velocidade desta reação é 0,0425 mol/(L min). Calcule o tempo necessário para alcançar 80% de conversão em:

a) Um reator batelada a volume constante
b) Um reator batelada a pressão constante

R: a) t = 22,59 min b) t = 15,83 min

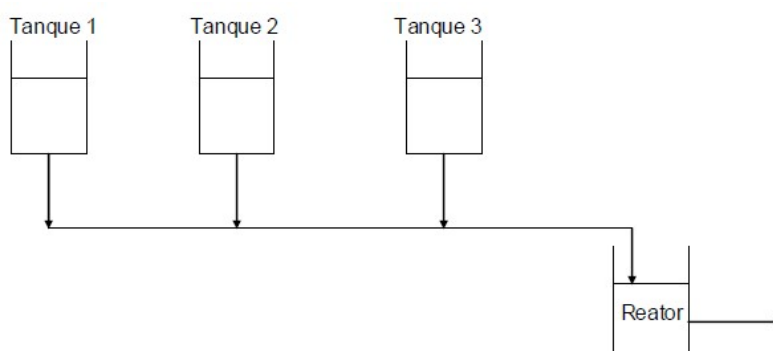
5) Considere a reação $A \rightarrow B$. A reação de primeira ordem ocorre num reator em batelada a volume constante. Determine o tempo necessário do reator de modo a reduzir a concentração existente para 1% da concentração de entrada, quando a velocidade específica for 0,23 min$^{-1}$.

R: $t = 20\ min$

6) A decomposição $HI_{(g)} \rightarrow I_{(g)} + \frac{1}{2} H_{2(g)}$ é de segunda ordem e sua constante de velocidade k é igual a 30 L mol$^{-1}$ mim$^{-1}$ a 716K. Se esta decomposição ocorre em reator batelada a volume constante a 716 K e 1 atm, calcule para 65% de conversão de HI:

a) o tempo necessário (segundos)
b) a fração molar de $H_2$ na mistura reacional

R: a) t = 218,47 s b) $y_{H2}$= 0,246

7) A reação A + B → 2R ocorre em fase líquida e sua equação de velocidade é a seguinte: $-r_A = 0{,}756C_AC_B$ (mol/L min) a 20ºC. A reação ocorrerá em um reator de mistura e a conversão desejada é de 80% do reagente crítico. A alimentação é introduzida no reator conforme o esquema abaixo.

As condições de operação de cada um dos tanques são apresentadas na Tabela abaixo.

| Tanque | I | II | III |
|---|---|---|---|
| $C_A$ (M) | 4 | 0 | 2 |
| $C_B$ (M) | 0 | 2 | 4 |
| $v_o$ (L/min) | 5 | 2 | 10 |

Qual o volume do reator de mistura utilizado?
R: V = 126,7 L

8) A reação 2A↔ C + D em fase líquida deve ser realiada em um reator CSTR a uma vazão de 100 ft³/h. A concentração inicial de A é 1,5 lbmol/ft³. Deseja-se obter 80% da conversão de equilíbrio. Qual deve ser o volume do reator?

Dados: $-r_A = k\left(C_A^2 - \frac{C_C C_D}{K_c}\right)$

k = 10 ft³/(lbmol h)

$K_c$ = 16

R: V = 63,3 ft³

9) Foi estudada a cinética de pirólise da acetonitrila a temperatura de 880ºC em um CSTR. Foram realizados 5 experimentos em laboratório partindo-se de concentrações iniciais diferentes com o objetivo de aumentar a confiabilidade dos resultados. Em cada um dos experimentos a reação foi monitorada através da análise cromatográfica da acetonitrila onde após determinado tempo espacial era determinada a conversão da reação conforme dados da Tabela abaixo:

| Experimento | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| Concentração inicial de acetonitrila (mol/m³) | 0,219 | 0,206 | 0,500 | 0,516 | 0,822 |
| Tempo espacial (s) | 8,5 | 13,4 | 12,9 | 19,2 | 24,5 |
| X | 0,116 | 0,171 | 0,182 | 0,250 | 0,308 |

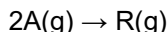
Determine a ordem e a constante de velocidade da reação.
R: $-r_A = 0{,}0196C_A^{1,14}$

10) Em temperaturas elevadas e pressão constante, o acetaldeído ($CH_3CHO$) decompõe-se em fase gasosa em metano e monóxido de carbono. A reação é de segunda ordem irreversível e a sua constante de velocidade é de 22,2 L/(mol min). Calcule a conversão que pode ser obtida em um CSTR de 3 m³ utilizando-se de uma alimentação com 8,8 Kg/min e uma vazão de 2500 L/min.
R: X = 0,406

11) Uma reação gasosa de etileno (A) e hidrogênio para produzir etano é realizada em um CSTR a pressão constante. A alimentação, contendo 40% molar de etileno, 40% molar de hidrogênio e

20% de um inerte, é introduzida no reator a uma velocidade total de 1,5 mol/min e a uma vazão de 2,5 L/min. Esta reação é de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes e a sua constante de velocidade na temperatura na qual o reator é operado é k= 0,3 L/(mol min). Determine o volume deste reator, sabendo-se que a mistura reacional que sai do reator possui uma fração molar de 60% de etano.
Dado: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
R: V = 3255,2 L

12) Um reagente gasoso A puro com $C_{A0}$ = 0,1 mol/L, alimenta um reator de mistura (V = 0,1 litro) onde ocorre a seguinte reação química:

$$2A(g) \rightarrow R(g)$$

Esta reação foi estudada através de 4 experimentos, sendo que em cada um deles foi utilizada uma vazão de alimentação diferente.
Na saída deste reator foi obtida a concentração do reagente A conforme a Tabela abaixo.

| $v_0$ (L/h) | 30 | 9 | 3,6 | 1,5 |
|---|---|---|---|---|
| $C_A$ (mol/L) | 0,0857 | 0,0667 | 0,05 | 0,0333 |

Com base nos resultados obtidos, determine a equação de velocidade desta reação química.
R: $-r_A = 880 C_A^{1,95}$ mol/(L h)

13) Uma reação química em fase aquosa está sendo estudada em laboratório, num CSTR de 5 L. A estequiometria da reação é $A \rightarrow 2R$ e o reagente A é introduzido na concentração de 1 mol/litro. Os resultados dos trabalhos experimentais estão contidos na tabela a seguir.
Qual é a equação de velocidade e a energia de ativação desta reação?

| Vazão (cm³/s) | T (ºC) | $C_R$ no efluente (mol R/litro) |
|---|---|---|
| 2 | 13 | 1,8 |
| 15 | 13 | 1,5 |
| 15 | 84 | 1,8 |

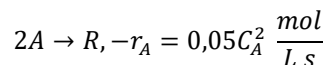
R: $-r_A = A\, e^{\frac{-2897,5}{T}} C_A^2 \frac{mol}{L\,s}$

14) Eldridge e Piret [Chem. Eng. Progr., 46, 290(1950)] estudaram a hidrólise do anidrido acético, $(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$, em um reator tanque com agitação continua de 1,8 L de volume que opera no intervalo de temperatura entre 10 e 40°C.
As condições experimentais utilizadas e os dados obtidos foram os seguintes:

| Experimento | T (ºC) | Concentração inicial do anidrido (mol/L) | Vazão volumétrica (L/min) | % conversão do anidrido |
|---|---|---|---|---|
| I | 25 | 0,14 | 0,582 | 33,1 |
| II | 25 | 0,137 | 0,395 | 40,8 |
| III | 10 | 0,108 | 0,555 | 15,3 |
| IV | 10 | 0,052 | 0,490 | 16,4 |
| V | 40 | 0,095 | 0,575 | 55,0 |
| VI | 40 | 0,093 | 0,540 | 55,7 |
| VII | 40 | 0,187 | 0,500 | 58,3 |
| VIII | 40 | 0,202 | 0,0885 | 88,2 |

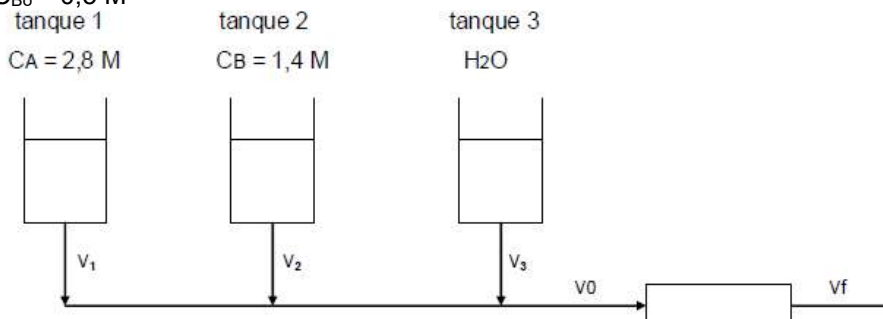
a) Qual a ordem de reação e a velocidade específica nas temperaturas de 10, 25 e 40°C ?
b) Qual a energia de ativação desta reação?
R: A) n = 1; $k_{10}$ = 0,0546; $k_{25}$ = 0,156 e $k_{40}$ = 0,381 $min^{-1}$ B) E= 47642,6 J/mol

15) Um gás puro A (1 mol/L) é alimentado em um reator de mistura perfeita (2 L) a 67°C e 1 atm e reage da seguinte forma:

$$2A \rightarrow R, -r_A = 0,05 C_A^2 \frac{mol}{L\,s}$$

Encontre qual deve ser a vazão volumétrica (taxa de alimentação), de modo a se ter uma concentração de saída igual a $C_A$=0,5 mol/L.
R: $v_0 = 0,0374 \frac{L}{s}$

16) Uma reação em fase liquida A + B → produtos ocorre em um reator CSTR isotérmico. Esta reação é de primeira ordem em relação ao reagente A, com $k_A$ = 0,025 L $mol^{-1}$ $s^{-1}$, $C_{A0}$ = 0,50 e $C_{B0}$ = 1,0 mol/L. Determine o volume necessário para uma conversão de 75% de A. A velocidade de alimentação é de 1 L $s^{-1}$
R: V = 192 L

17) Para a reação entre acido hidrocianidrico (HCN) e acetaldeído ($CH_3CHO$) em solução aquosa a lei de velocidade a 25°C e um certo pH é $(-r_A) = k_A C_A C_B$, onde $k_A$ = 0,210 $Lmol^{-1}min^{-1}$. Se esta reação é realizada a 25°C em um reator CSTR, qual será o volume deste reator para que ocorra 75% de conversão de HCN, se a concentração da alimentação é 0,04 mol $L^{-1}$ para cada reagente, e a velocidade de alimentação é de 2 L $min^{-1}$?
Dado: HCN (A) + $CH_3CHO$ (B) → $CH_3CH(OH)CN$
R: V= 2857 L

18) A reação A + B → 2R ocorre em fase líquida e sua equação de velocidade é a seguinte: $(-r_A)=10C_AC_B$ (mol/ L min) a 20ºC. Esta reação ocorrerá em um reator tubular de 100 litros e a conversão desejada é de 70%. A reação ocorre em um reator alimentado conforme o esquema apresentado a seguir.
Dados: $C_{Ao} = C_{Bo}$ = 0,5 M

Determine as vazões $v_1$, $v_2$ e $v_3$ a serem utilizadas.
R: $v_1$ = 38,26; $v_2$ = 76,53; $v_3$ = 99,49 L/min

19) Admitindo que a estequiometria de uma reação de primeira ordem em fase gasosa seja A → R, verificou-se que em um reator tubular de 100 L (pressão constante) ocorria 95% de conversão de A puro. Entretanto, constatou-se que fora feito um erro, pois a estequiometria correta da reação é A → 7R
Com a estequiometria correta, pede-se:
a) Qual deveria ser a capacidade do reator para a mesma conversão?
b) Qual deveria ser a conversão do reator para o mesmo volume?
R: a) V = 509,72 L b) X = 0,615

20) A reação A → 4R é irreversível e de primeira ordem. A conversão obtida num reator tubular a pressão constante é de 40%. Quantas vezes este reator deverá ser maior para que a conversão obtida seja de 80%, se a reação ocorrer em:
a) Fase líquida?
b) Fase gasosa?
R: a) $V_2 = 3,16V_1$ b) $V_2 = 4,81V_1$

21) A reação elementar em fase gasosa A → R é conduzida em um reator tubular de 150 L, sendo atingida uma conversão de 90%. Entretanto, constatou-se que fora feito um erro, pois a estequiometria correta da reação é A → 3R
Com a estequiometria correta, pede-se:
a- Qual deveria ser a capacidade do reator para a mesma conversão?
b- Qual deveria ser a conversão do reator para o mesmo volume?
R: a) V = 332,72 L b) X = 0,711

22) A reação reversível em fase gasosa A ↔ R ocorre a 300ºC e 1atm. A alimentação contém 70% em mols de inertes. Determine o volume do reator para se obter uma conversão de 75% da conversão de equilíbrio, sabendo-se que a alimentação global é de 80 mol/h.

Dados: $-r_A = k\left(C_A - \frac{C_R}{K_c}\right)$

$k = 1{,}6\ s^{-1}$

$K_c = 2$

R: V = 0,615 L

23) A planta industrial mostrada abaixo possui um reator tubular de 100 litros carregado a partir de três tanques de alimentação e operado com reciclo após a mistura reacional passar por um separador.

A reação química que ocorre no reator é A + B → 2R cuja equação de velocidade a uma dada temperatura é:

$-r_A = 5C_AC_B$ (mol/L min)

No tanque 1 existe uma solução A com uma concentração de 5 mol/L.

No tanque 2 existe uma solução B com uma concentração de 4 mol/L.

No tanque 3 existe apenas água.

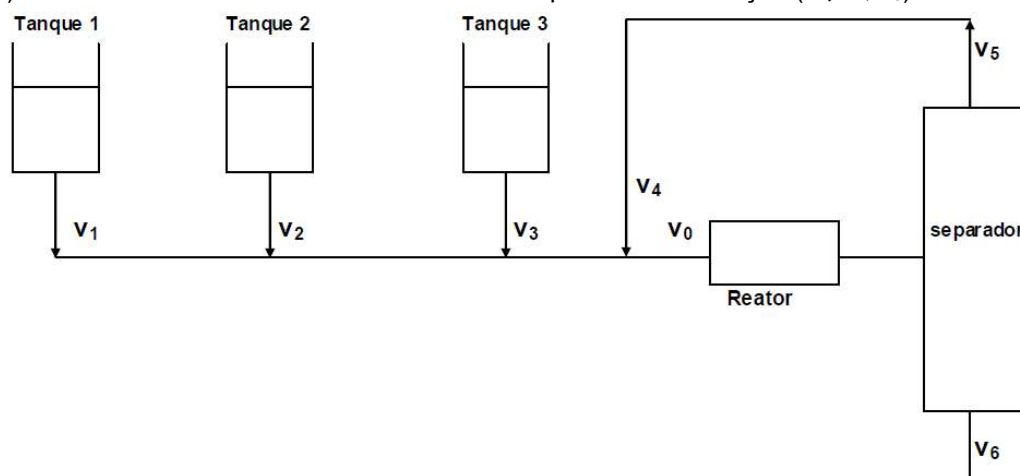
A concentração inicial de A e B na entrada do reator é de 1 mol/L para ambos os reagentes e a conversão final obtida no reator é de 99%.

No separador a vazão total que sai do reator é dividida em partes iguais, sendo que na parte superior do separador sai somente o reagente B, enquanto todo o produto R formado e a quantidade de reagente A que não reagiu saem na parte inferior do separador. As concentrações de A e R nesta saída da parte inferior do separador são 0,02mol/L e 3,96 mol/L, respectivamente.

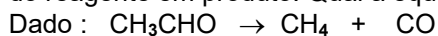
Determinar:

a) a concentração de B na saída superior do separador.

b) a vazão volumétrica de alimentação ($v_o$) na entrada do reator.

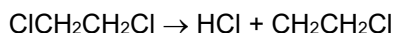
c) as vazões volumétricas de cada um dos tanques de alimentação ($v_1$, $v_2$, $v_3$)

R: $a)\ C_{B5} = 0{,}02\frac{mol}{L};\ \ b)\ v_0 = 5{,}05\frac{L}{min}\ \ \ c)\ v_1 = 1{,}01;\ \ \ v_2 = 1{,}26;\ \ \ v_0 = 0{,}26\frac{L}{min}$

24) O estudo cinético da decomposição do acetaldeído em fase líquida ($C_{A0}$=0,0154 mol/L) é realizado em um reator de fluxo contínuo. O reator utilizado é um tubo de 3,3 cm de diâmetro interno e 80 cm de comprimento. Foram realizados quatro experimentos, onde em cada um deles utilizou-se fluxo molar de alimentação diferente e na saída do tubo determinou-se a conversão do reagente em produto. Qual a equação de velocidade desta reação em mols, litros e minutos?

Dado : $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

| Experimento | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| $F_{Ao}$ (g/h) | 130 | 50 | 21 | 10,8 |
| $X_A$ | 0,05 | 0,12 | 0,25 | 0,40 |

R: $-r_A = 17{,}2\ C_A^2\frac{mol}{L\ min}$

25) Walter [J. Chem. Eng. Data 5 (468), 1960] estudou a cinética da pirólise catalítica do cloreto de etileno em um reator tubular de 100 cm³ com 59 cm de comprimento.

$ClCH_2CH_2Cl \rightarrow HCl + CH_2CH_2Cl$

Esta é uma reação gasosa e dados coletados na literatura a respeito de reações químicas similares levam a crer que se trata de uma reação química de primeira ordem.

O estudo consistiu em realizar 3 experimentos onde em cada um deles variou-se a vazão molar de alimentação, a partir de uma alimentação do reagente puro a 600ºC e pressão atmosférica.

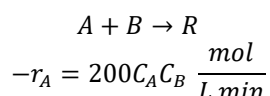
| vazão molar (moles/kseg) | $X_A$ |
|---|---|
| 0,550 | 0,86 |
| 0,544 | 0,85 |
| 0,344 | 0,94 |

Confirme a ordem da reação e calcule a sua constante de velocidade.

R: n = 1, k = 1,17 $s^{-1}$

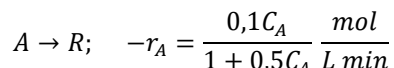
26) Uma alimentação aquosa de A e B (400 L/min, 100 mmol de A/L e 200 mmol de B/L) deve ser convertida em produto em um reator pistonado (PFR). A cinética da reação é representada por:

$$A + B \rightarrow R$$

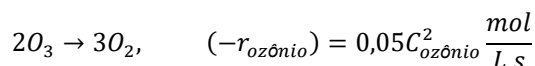
$$-r_A = 200 C_A C_B \frac{mol}{L\,min}$$

Encontre o volume necessário do reator para converter 99,9% de A em produto.

R: $V = 124{,}3\ L$

27) Uma enzima específica atua como catalisador na fermentação do reagente A. Para uma dada concentração de enzima ($C_{A0} = 2\ mol/L$) na corrente aquosa de entrada (25 L/min), encontre o volume necessário do reator pistonado, para converter 95% do reagente A. A cinética da fermentação, nesta concentração específica da enzima é:

$$A \rightarrow R; \quad -r_A = \frac{0{,}1 C_A}{1 + 0{,}5 C_A} \frac{mol}{L\,min}$$

R: $V = 986{,}4\ L$

28) Um litro por segundo de uma mistura contendo 20% de ozônio e 80% de ar (% molar), à pressão de 1,5 atm e 93°C, passa através de um PFR. Nestas condições, o ozônio se decompõe pela reação homogênea:

$$2O_3 \rightarrow 3O_2, \qquad (-r_{ozônio}) = 0{,}05 C_{ozônio}^2 \frac{mol}{L\,s}$$

Qual é a capacidade necessária do reator para decompor 50% do ozônio?

R: $V = 2125\ L$

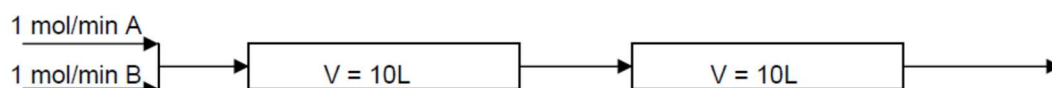
29) Uma reação em fase gasosa A + B → R + T é realizada em um reator isotérmico PFR. A alimentação é constituída de 40% molar de A e 60 % molar de B. A uma vazão de 1L $s^{-1}$. A pressão do reator é constante. A lei de velocidade desta reação é ($-r_A$) = $k_A C_A{}^3$, onde $k_A$ = 1,25 $L^2 mol^{-2} s^{-1}$. Determine o volume do reator necessário pra que ocorra uma conversão de 50% de A, dado que $C_O$ = 0,2 mol/L.

R: V = 187,5 L

30) A decomposição do dimetil éter $(CH_3)_2O$ em $CH_4$, $H_2$ e CO é irreversível de primeira ordem, e a sua constante de velocidade a 504°C é k= 4,3x$10^{-4}$ $s^{-1}$. Qual deve ser o volume requerido em um reator PFR para que ocorra 60% de decomposição do éter, se a alimentação é de 0,1 mol/s a 504°C e 1 bar e o reator opera a pressão e temperatura constante?

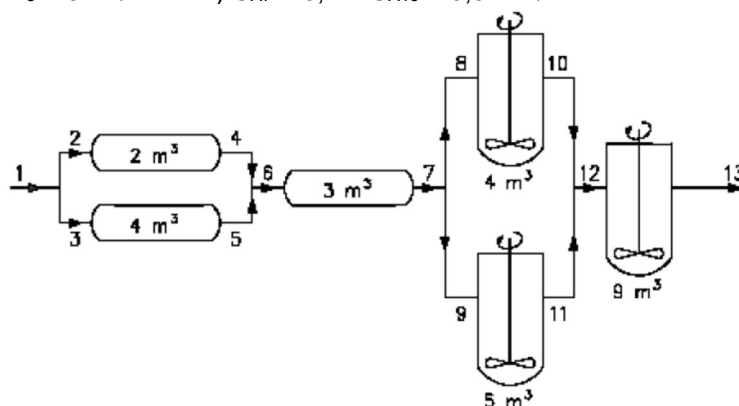
R: V = 23 $m^3$

# LISTA 2

1) A reação elementar em fase líquida A + B → R ocorre a 25°C em uma combinação de dois reatores tubulares em série , como mostra a figura abaixo. As concentrações de A e B na entrada do primeiro reator são iguais a 1,5 mol/L e a constante de velocidade desta reação a 25°C é 2,1 L/mol.h. Deseja-se saber :
A) a conversão de A no primeiro reator? E no segundo reator?
B) Se os dois reatores forem agrupados em paralelo, com 50% da mistura A-B alimentada em cada reator, qual será a conversão obtida?
C) Se os dois reatores forem agrupados em paralelo, com uma alimentação dividida em 30% para uma corrente e 70% na outra corrente, qual será a conversão obtida?

R: a) $X_{A1}$ = 0,44 e $X_{A2}$ = 0,612 b) $X_A$ = 0,612 c) $X_{A2}$ = 0,5875

2) A reação em fase líquida A → B + C, com ($-r_A$) = $kC_A$ é realizada em dois reatores isotérmicos em série, sendo o primeiro um CSTR e o segundo um PFR, ambos com volume de 100L. O reator CSTR é alimentado com uma solução que contém 2000 mol/$m^3$ a 150 mol/s. Para uma conversão na saída do reator de mistura de 25%, determine a constante de velocidade da reação e a conversão na saída do reator tubular.
R: a) k = 0,25$s^{-1}$ b) $X_A$ = 0,46

3) A cinética da decomposição em fase aquosa de A é investigada em dois reatores de mistura, em série, com o segundo tendo o dobro do volume do primeiro. Com a alimentação na concentração de 1 mol de A/litro e tempo de permanência médio de 96 s no primeiro reator, a concentração é de 0,5 mol de A/L no primeiro reator, 0,25 mol de A/L no segundo. Determinar a equação cinética da decomposição.
R : $-r_A = 0{,}0208\ C_A^2$ mol/(L.s)

4) Para o arranjo de reatores mostrado a seguir, calcule :
a) a vazão volumétrica nos pontos 2 e 8
b) a concentração de A nos pontos 7 e 13.
Dados :
- Vazão de alimentação total (ponto 1) = 18 $m^3$/s
- Concentração de A inicial (ponto 1) = 10 Kmol/$m^3$
- A reação que ocorre é A → R com a seguinte equação cinética: $-r_A = 2C_A$ (Kmol/$m^3$ s)
- Não ocorre variação de densidade durante todo o processo
- As vazões devem ser distribuídas de tal modo que a conversão final ($X_A$) no ponto 13 seja a máxima possível.
R: a) $v_2$ = 6 $m^3$/s e $v_8$ = 8 $m^3$/s b) $C_{A7}$ = 3,7 e $C_{A13}$ = 0,9 mol/L

5) Uma reação irreversível de primeira ordem em fase liquida A → R ocorre em um reator tubular e possui uma conversão final de 76%. Se um reator de mistura de volume 5 vezes maior que o

volume do reator tubular for colocado em paralelo, quantas vezes a vazão final da planta deveria ser aumentada para que se obtivesse em ambos os reatores em paralelo a conversão de 76%?
R: 3,26 vezes

6) Uma indústria farmacêutica fabrica um produto R usando um reator de mistura de volume $V_1$ = 2L e pretende expandir-se adquirindo outro de volume $V_2$ = 6L. O novo sistema será formado colocando os reatores em paralelo, alimentando a uma vazão volumétrica total de 4L/h, com um reagente A puro, a uma concentração inicial de 2 mol/L. Sabe-se que o reagente se transforma segundo uma reação irreversível de primeira ordem no único produto R. Na temperatura de trabalho, a constante cinética da reação é $k_1 = 0,5\ h^{-1}$.
A - Calcule a produção máxima de R (mol/h) possível de se obter no sistema, dividindo-se a alimentação total de forma adequada entre os dois reatores de mistura em paralelo.
B - Calcule a produção máxima de R (mol/h) que seria obtida se estes reatores fossem usados em série (menor depois o maior).
R: a) $F_R$ = 4 mol/h     b) $F_R$ = 4,4 mol/h

7) Um reator tubular isotérmico e a pressão constante é projetado para operar com 63,2% de conversão de A em R (A → R) em uma reação irreversível de primeira ordem em fase gasosa. A corrente de alimentação contém A puro na vazão de 5 $m^3$/h. A constante de velocidade é 5 $h^{-1}$. Entretanto, quando o reator é colocado efetivamente em operação, verifica-se que a conversão efetiva obtida é 92,7% da conversão projetada. Obviamente algum problema existe. Após analises, a conclusão a qual chegaram os projetistas e engenheiros da planta foi de que esta discrepância era devido a um distúrbio no fluxo da mistura reacional que permitia que se formasse uma zona de intensa mistura no interior do reator.
a) Considerando que esta zona atua como um CSTR em série e entre dois reatores tubulares de mesmo tamanho, qual a fração do volume total do reator que é ocupado por esta zona de intensa agitação?
b) Calcule as conversões $X_1$, $X_2$ e $X_3$
R: a) 57,2%     b) $X_{A1}$ = 0,193; $X_{A2}$ = 0,487; $X_{A3}$ = 0,5859

8) A reação gasosa A → R ocorre em um reator tubular a 400ºC e 16,2 atm de pressão. A alimentação possui 76,25% em peso de A e o restante em inertes. A alimentação global é de 420 mol/hora e sabe-se que a reação é de primeira ordem irreversível com uma constante de velocidade de 0,999 $min^{-1}$. Determine:
a) O volume do reator tubular para uma conversão de 80%.
b) O volume de um reator mistura acoplado à saída deste reator tubular para uma conversão final de 95%.
DADO: Peso molecular A = 44 g/mol e Peso molecular I = 28g/mol
R: a) V= 38,4 L     b) V= 71,5 L

9) A reação elementar A + B → C + D realiza-se em fase líquida em um reator tubular isotérmico (V = 100 L) operando a temperatura ambiente a partir de duas correntes distintas de alimentação uma contendo 65 Kg A/h e a outra contendo 104 kg B/h. Neste reator ocorre uma conversão de 60% do reagente crítico. Um reator tanque com agitação continua de 200 L é colocado na saída do reator tubular, operando em série a mesma temperatura. Qual a conversão final deste sistema de reatores?

| **Reagente** | **Massa específica (kg/m³)** | **Peso molecular (g/mol)** |
|---|---|---|
| A | 600 | 50 |
| B | 800 | 80 |

R: $X_A$ = 0,768

10) Uma fábrica deseja adquirir dois reatores de mistura para operar em série uma reação de segunda ordem em fase liquida (A → R) cuja constante de velocidade vale 0,075 L/mol min. Para uma conversão desejada para o segundo reator de 85% você deve analisar duas formas distintas de calcular o volume destes reatores:
• A – dois reatores em série de igual volume
• B – dois reatores em série com o menor volume total na soma dos volumes individuais de cada um dos reatores.

Considere as seguintes condições de alimentação para operar a reação:
• Vazão = 25 L/min
• $C_{Ao}$ = 0,04 mol/litro
O custo de aquisição destes reatores é de U$200/m$^3$, mas um desconto de 12% será concedido se ambos os reatores possuem o mesmo tamanho e geometria.
Qual destas duas opções (A ou B) conduz ao menor custo de aquisição do conjunto de reatores?
R: Caso A X = 0,69 e U$ 21061,4 ; Caso B = U$ 23.660,00

11) Dois reatores de mistura em série foram utilizados para o estudo da cinética de uma reação de decomposição de A utilizando-se de uma vazão de 4 L/min. A alimentação é introduzida no primeiro reator com a concentração de 1,5 mol/L. O volume de cada reator e a concentração de saída são apresentados na tabela abaixo

| **Reator** | **V (L)** | **$C_{A,saída}$ (mol/L)** |
|---|---|---|
| 1 | 10 | 1,02 |
| 2 | 40 | 0,61 |

Calcular o volume de um único reator tubular acoplado na saída do segundo reator de mistura para que a concentração de saída deste reator seja de 0,15 mol/L?
R: V = 461 L

12) A reação A $\rightarrow$ B + C ocorreu adiabaticamente e os seguintes dados foram registrados:

| **X** | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,45 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 0,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$-r_A$ (mol/ L min)** | 1 | 1,67 | 5 | 5 | 5 | 5 | 1,25 | 0,91 |

A vazão molar de entrada foi de 300 mols/min.
a) Qual o volume do PFR necessário para atingir uma conversão de 40%?
b) Qual o volume do CSTR necessário para atingir uma conversão de 40%?
c) Qual o volume do PFR, acoplado ao PFR da letra (a) ou ao CSTR da letra (b), necessário para que a conversão atinja 80%?
d) Qual o volume do CSTR, acoplado ao PFR da letra (a) ou ao CSTR da letra (b), necessário para que a conversão atinja 80%?
e) Qual o volume de um PFR, acoplado ao CSTR da letra (d), para que a conversão final seja de 90%?
f) Qual o volume de um CSTR, acoplado ao CSTR da letra (d), para que a conversão final seja de 90%?
g) Qual arranjo levaria à maior conversão por unidade de volume? Qual o volume de cada reator e a faixa de conversão na qual cada um deve operar?
h) Em qual região a conversão por unidade de volume é igual para os dois tipos de reatores?
R: a) V = 71,9 L b) V = 24 L c) V = 42L d) V = 96 L e) V = 28,5 L f) V = 32,97 L g) $0 \leq X \leq 0,4$ CSTR de 24 L; $0,4 \leq X \leq 0,6$ CSTR ou PFR de 120 L; $0,6 \leq X \leq 0,9$ PFR de 58,5 L h) $0,4 \leq X \leq 0,6$

# LISTA 3

1) Para a reação de segunda ordem em fase líquida A→R, obtemos uma conversão de 2/3 operando em um reator tubular isotérmico com razão de reciclo igual a  Qual seria a conversão se o reciclo fosse desligado?
R: $X = 0{,}75$

2) Determine a equação de balanço para um reator CSTR com reciclo.
R: $V = \frac{F_{A0}X_A}{-r_A}$

3) Para uma reação irreversível, em fase líquida, de primeira ordem ($C_{A0}$=10 mol/L), a conversão é de 90% em um PFR. Se 2/3 da corrente que deixa a reator forem reciclados para a entrada do mesmo e se a produção do sistema global reator-reciclo for mantida inalterada, qual a concentração do reagente na saída do reator?
R: $C_A$ = 2,22 mol/L

4) Para a reação de primeira ordem em fase líquida A→R, obtemos uma conversão de 80% operando em um reator tubular isotérmico com razão de reciclo igual a 2. Qual seria a conversão se o reciclo fosse desligado?
R: X = 0,92

5) Para uma reação irreversível, em fase líquida, de segunda ordem ($C_{A0}$=2,5 mol/L), a conversão é de 75% em um PFR. Se 1/3 da corrente que deixa a reator forem reciclados para a entrada do mesmo e se a produção do sistema global reator-reciclo for mantida inalterada, qual a concentração do reagente na saída do reator?
R: $C_A$ = 0,75 mol/L

6) Três CSTRs de volume V=50 L cada em série e um PFR com reciclo de volume 50 L estão disponíveis para operar a reação em fase líquida de primeira ordem A ➔ B, com k= 0,84 $min^{-1}$ $v_0$= 50 L/min e $C_{A0}$= 0,25 mol/L. Qual seria a razão de reciclo necessária no PFR para que os dois sistemas (CSTRs em série e PFR com reciclo) forneçam a mesma conversão final?
R: R= 3

## LISTA 4

1) Considere reação autocatalítica A→R, com $-r_A=0{,}001C_AC_R$ mol/l s. Deseja-se processar 1,5 L/s de uma alimentação de 10 mol/L de A, de modo a obter a mais alta conversão possível no sistema de reatores, consistindo em quatro reatores de mistura perfeita de 100 L, conectados da forma que você quiser, com qualquer arranjo de alimentação. Esquematize seu projeto e determine a concentração final de A.
R: $C_{A2}$ = 3,5 mol/L

2) Considere reação autocatalítica A→R, com $-r_A=0{,}5C_AC_R$ mol/(L min). Deseja-se processar 80 L/min de uma alimentação de 5 mol/L de A e 0,5 mol/L de R. Qual a conversão atingida em um reator PFR de 100 L?
R: $X_A$ = 0,73

3) Considere reação autocatalítica A+ 2B→R, com $-r_A=5C_AC_BC_R$ mol(L min). Desejamos processar 1 L/s de uma alimentação de 2,5 mol/L de A, 5 mol/L de B e 0,5 mol/L de C. Qual o volume necessário para uma conversão de 75% em um PFR?
R: V = 4,36 L

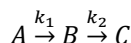
4) Considere reação autocatalítica A→R, com $-r_A=5C_AC_R$ mol/(L h). Deseja-se processar 2,5 mol/L de A e 0,5 mol/L de R. Qual o tempo necessário para uma conversão de 90 % em um reator em batelada?
R: t=0,267 h

5) Considere reação autocatalítica A+ 2B → R, com $-r_A=1C_AC_BC_R$ mol/l s. Deseja-se processar 15 L/min de uma alimentação de 1,5 mol/L de A, 4 mol/L de B e 0,3 mol/L de R. Qual o volume necessário de um reator CSTR para uma conversão de 75%?
R: V = 0,3 L

6) A reação autocatalítica A → B, com $(-r_A) = kC_AC_B$ é conduzida em um PFR seguido de um CSTR em série. Sabendo-se que o volume do CSTR é 70 L, determine o volume do PFR para se atingir uma conversão final de 90%.
Dados: $v_0$= 10 L/min, k = 0,08 L/(mol min), $C_{A0}$= 0,5 mol/L e $C_{B0}$= 0,25 mol/L.
R: V= 118,7 L

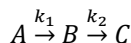
# LISTA 5

1) A reação catalítica:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

As reações 1 e 2 são irreversíveis e de primeira ordem. Determine a concentração de B em função do tempo espacial para um reator CSTR.

R: $C_B = \frac{\tau k_1 C_{A0}}{(1+\tau k_2)(1+\tau k_1)}$

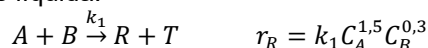
2) A reação catalítica:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

As reações 1 e 2 são irreversíveis e de primeira ordem com $k_1 = 0{,}4\ e\ k_2 = 0{,}01 \frac{L}{s\ g.cat}, ambas\ a\ 300K$. Qual a temperatura a ser utilizada em um CSTR com ($\tau' = 0{,}5 \frac{g.cat}{s\ L}$) deve ser utilizada para a maximização da produção de B?

Dado: $E_1$ = 10000 cal/mol, $E_2$ = 20000 cal/mol; $C_{A0}$ = 5 mol/L.

R: T= 347,7 K

3) A reação desejada em fase líquida:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R + T \qquad r_R = k_1 C_A^{1,5} C_B^{0,3}$$

É acompanhada pela lateral indesejada:

$$A + B \xrightarrow{k_1} S + U \qquad r_S = k_1 C_A^{0,5} C_B^{1,8}$$

Selecione os reatores a serem usados partindo do mais favorável para o menos.

R: tubular com entrada lateral de B, CSTR, tubular, Tubular com entrada lateral de A

4) A→R $r_R=k_1C^2_A$

A→S $r_S=k_2C_A$

$C_{A0}$=1, $C_{R0}$ = 0 e $C_{S0}$ =0,3 mol/L são alimentados em dois CSTRs em série ($\tau_1$ = 2,5min, $\tau_2$ = 10 min). Sabendo-se que a composição de saída do primeiro reator é $C_{A1}$=0,4; $C_{R1}$ = 0,2 e $C_{S1}$ =0,7 mol/L, encontre a composição da mistura na saída do segundo reator.

R: $C_{A2}$ = 0,0745; $C_{R2}$=0,2278; $C_{S2}$ = 0,998 mol/L

5) Para a reação $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ todas as espécies estão em fase aquosa. A puro ($C_{A0}$ = 2 mol/L) é alimentado em um CSTR de 10,8 L e a reação ocorre a 25ºC.

Dado: $E_1$ = 6 kJ/mol; $E_2$ = 10 kJ/mol; $k_1$ = 0,92 L/(mol min) e $k_2$ = 0,44 $min^{-1}$ (ambos a 15ºC), v = 10 L/min.

a) Qual a conversão de A?

b) Qual a composição da mistura reacional no fim da reação?

R: a- X = 0,51 b- $C_A$ = 0,98; $C_B$ = 0,68 e $C_C$ = 0,37 mol/L

6) A espécie 'A' é isomerizada para formar a B ($r_1 = k_1C_A$). Entretanto, 'A' também pode formar a espécie indesejada C ($r_2 = k_2C^2_A$). Calcule o rendimento em realação a B em um CSTR no qual 90% de A reage. $C_{A0}$ = 2 mol/L; $k_2$ = 0,2 L/mol min, $k_1$ = 0,1 $min^{-1}$, considere as reações elementares.

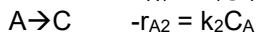
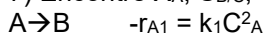
$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$2A \xrightarrow{k_2} C$$

R: $Y_B$ = 0,56

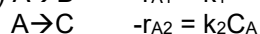
7) Encontre $X_A$, $S_{B/C}$, $Y_B$ e $F_B$ em um CSTR para a reação

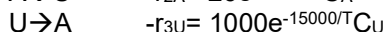
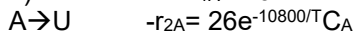
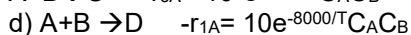
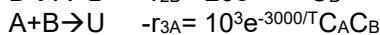
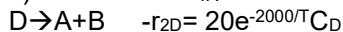
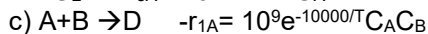
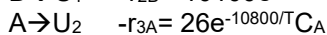
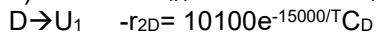
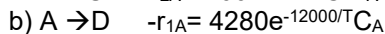
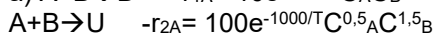
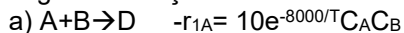
A→B $-r_{A1} = k_1C^2_A$

A→C $-r_{A2} = k_2C_A$

V=100L, v=20 L/min, $C_{A0}$ = 4 mol/L, $k_1$ = 2 L/mol min, $k_2$ = 1 $min^{-1}$.

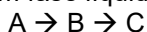
R: $X_A$ = 0,9; $S_{B/C}$ = 0,8; $Y_B$ = 0,44; $F_B$ = 32 mol/min

8) A→B $-r_{A1} = k_1$

A→C $-r_{A2} = k_2C_A$

$E_1$=5 kcal/mol, $E_2$=10 kcal/mol, $X_A$=0,75, $Y_B$ = 0,67, $C_{A0}$ = 2 mol/L, T = 400K, $\tau$ = 1 min. Em que temperatura a seletividade será de 0,95 para as mesmas condições (exceto temperatura) em um CSTR?
R: T = 453,7 K

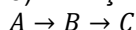
9) Determine a melhor condição e arranjo para o favorecimento da produção da espécie D nas seguintes reações:
a) A+B→D  $-r_{1A}= 10e^{-8000/T}C_AC_B$
A+B→U  $-r_{2A}= 100e^{-1000/T}C^{0,5}_AC^{1,5}_B$
b) A →D  $-r_{1A}= 4280e^{-12000/T}C_A$
D→$U_1$  $-r_{2D}= 10100e^{-15000/T}C_D$
A→$U_2$  $-r_{3A}= 26e^{-10800/T}C_A$
c) A+B →D  $-r_{1A}= 10^9e^{-10000/T}C_AC_B$
D→A+B  $-r_{2D}= 20e^{-2000/T}C_D$
A+B→U  $-r_{3A}= 10^3e^{-3000/T}C_AC_B$
d) A+B →D  $-r_{1A}= 10e^{-8000/T}C_AC_B$
A→U  $-r_{2A}= 26e^{-10800/T}C_A$
U→A  $-r_{3U}= 1000e^{-15000/T}C_U$
R: a) semibatelada com concentração de B e T elevada;  b) $C_A$ alta desfavorece $U_1$, mas favorece $U_2$;  c) baixa temperatura para favorecer a reação reversa e remoção de D para evitar decomposição;  d) temperaturas baixas

10) Demonstre que o rendimento global e instantâneo em um CSTR são iguais.

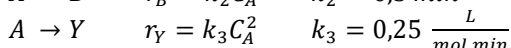
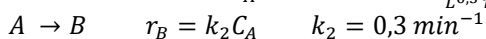
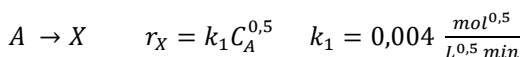
11) As reações elementares em série e em fase líquida

A → B → C

São realizadas em um reator em batelada.
a) Calcule o tempo em que a concentração de B atinge o máximo.
b) Quais são as seletividades e os rendimentos globais para este tempo?
c) Qual o tempo espacial em que a concentração de B atinge o máximo em um reator tubular?
Dados: $C_{A0}$ = 2 mol/L, $k_1 = 0,5\ h^{-1}$, $k_2 = 0,2\ h^{-1}$
R: a) 3,05  b) 2,3 e 0,7  c) 3,05 h

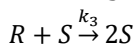
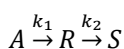
# LISTA 6

1) A reação A + B → C + D ocorre em um reator semibatelada. Uma solução 1,5 mol/L de A é alimentada numa vazão de 0,1 mol/min em um volume de 1500 L de uma solução 0,75 mol/L de B. A reação é elementar e ocorre isotermicamente, sendo a velocidade específica igual a 5,1 L/(mol h). A capacidade do reator é de 2500 L. Considere a massa específica constante. Faça um gráfico de conversão, velocidade de reação, de concentração dos reagentes e dos produtos e do número de mols de C formados em função do tempo.

2) As reações:
$A \leftrightarrow D$
$A \leftrightarrow U$
Com $-r_{A1} = k_1\left(C_A - \frac{C_D}{K_{e1}}\right)$ e $-r_{A2} = k_2\left(C_A - \frac{C_U}{K_{e2}}\right)$, respectivamente, ocorrem em fase líquida em um reator em batelada.
a) Faça o gráfico da conversão e das concentrações de A, D e U em função do tempo.
b) Quando ocorre concentração máxima de U?
c) Quais as concentrações de equilíbrio?
Dado: $k_1 = 1$ $h^{-1}$; $k_2 = 100$ $h^{-1}$, $C_{A0} = 1$ mol/L; $K_{e1} = 1{,}5$; $K_{e2} = 10$
R: b) 2,14 min c) $C_{Ae}$= 0,08 mol/L $C_{De}$= 0,12 mol/L $C_{Ue}$= 0,8 mol/L

3) A reação elementar em fase líquida
$A \rightarrow B \rightarrow C$
Ocorre em um reator em batelada de 500 L. A concentração inicial de A é de 1,6 mol/L. O produto desejado é o B.
Dado: $k_1$ = 0,4 $h^{-1}$ e $k_2$ = 0,01 $h^{-1}$; ambos a 100°C.
a- Faça um gráfico das concentrações em função do tempo. Qual o valor de $C_B$ para t= 9,6 h ?
b- Considere que a primeira reação seja reversível com $k_{-1}$ = 0,3 $h^{-1}$. Faça um gráfico das concentrações em função do tempo. Qual o valor de $C_C$ para t= 7,1 h
c- Faça um gráfico das concentrações em função do tempo se ambas as reações forem reversíveis ($k_{-2}$ = 0,005 $h^{-1}$). Determine $C_C$ para t= 50 min.
R: a) $C_B$= 1,46 mol/L b) $C_B$= 0,874 mol/L c) $C_C$= 0,345 mol/L
4) Considere o seguinte sistema de reações em fase gasosa:

$$A \rightarrow X \qquad r_X = k_1 C_A^{0,5} \qquad k_1 = 0{,}004\ \frac{mol^{0,5}}{L^{0,5}\,min}$$
$$A \rightarrow B \qquad r_B = k_2 C_A \qquad k_2 = 0{,}3\ min^{-1}$$
$$A \rightarrow Y \qquad r_Y = k_3 C_A^2 \qquad k_3 = 0{,}25\ \frac{L}{mol\ min}$$

B é o produto desejado e X e Y são poluentes infectos. As velocidades específicas de reação estão a 27 °C. O sistema de reações deve ser operado a 27 °C e 4 atm. 'A' puro entra no sistema a uma vazão volumétrica de 10 L/min.
a) Quais serão as concentrações dos 4 componentes na saída de um CSTR de 100 L?
b) Quais serão as concentrações dos 4 componentes na saída de um PFR de 100 L?
R: a) $C_A$= 0,038 mol/L $C_X$= 7,8x$10^{-3}$ mol/L $C_B$= 0,114 mol/L $C_Y$= 3,61x$10^{-3}$ mol/L
b) $C_A$= 5,584x$10^{-3}$ mol/L $C_X$= 7,8x$10^{-3}$ mol/L $C_B$= 0,14 mol/L $C_Y$= 9,75x$10^{-3}$ mol/L

5) O ácido tereftálico (ATF) tem uso extensivo na fabricação de fibras sintéticas e como um intermediário para filmes de poliéster. A formação de tereftalato de potássio a partir de benzoato de potássio foi estudada usando-se um reator tubular. Encontrou-se que os intermediários formados a partir da dissociação de benzoato de K sobre um catalisador de $CdCl_2$, reagiram com tereftalato de K em uma etapa de reação autocatalítica.

$A \overset{k_1}{\rightarrow} R \overset{k_2}{\rightarrow} S$
$R + S \overset{k_3}{\rightarrow} 2S$

Sendo A= benzoato de K, R= intermediários agrupados e S= tereftalato de K. A puro é carregado no reator a uma pressão de 110 kPa. As velocidades específicas, a 410 °C são $k_1$= 1,08x$10^{-3}$ $s^{-1}$, com $E_1$= 42,6 kcal/mol, $k_2$= 1,19x$10^{-3}$ $s^{-1}$, com $E_2$= 48,6 kcal/mol, $k_3$= 1,59x$10^{-3}$ L/(mol s), com $E_3$= 32 kcal/mol.

a) Faça um gráfico das concentrações de A, R e S em função do tempo em um reator batelada de paredes rígidas a 410 °C e identifique a concentração máxima de R.

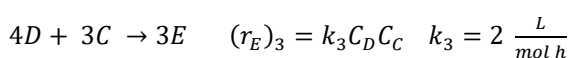
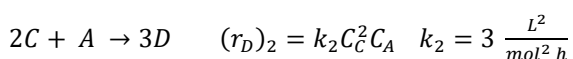
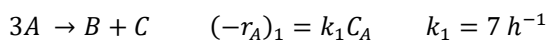
b) Para a faixa de temperaturas 600 – 700 K , qual é a temperatura que fornece maior concentração de R para um tempo de 1200 s no reator batelada?

R: a) $C_R$= 6,77x$10^{-3}$ mol/L b) T= 670 K

6) As seguintes reações ocorreram em fase líquida num CSTR de 1 L a 325 K.

$$3A \rightarrow B + C \qquad (-r_A)_1 = k_1 C_A \qquad k_1 = 7\ h^{-1}$$

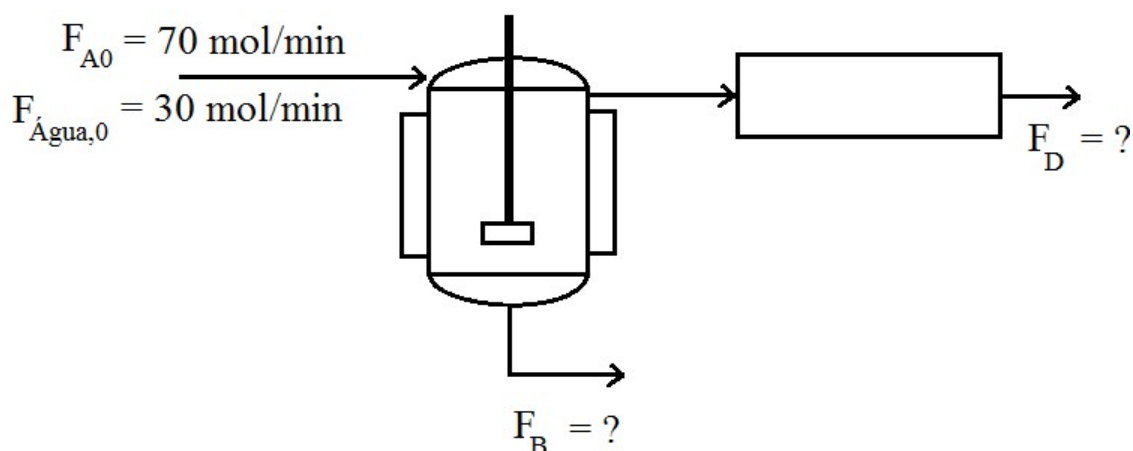
$$2C + A \rightarrow 3D \qquad (r_D)_2 = k_2 C_C^2 C_A \quad k_2 = 3\ \frac{L^2}{mol^2\ h}$$

$$4D + 3C \rightarrow 3E \qquad (r_E)_3 = k_3 C_D C_C \quad k_3 = 2\ \frac{L}{mol\ h}$$

Quais as concentrações de saída quando se processam 100 L/h de mistura com $C_{A0}$= 3 M?

R: a) $C_A$= 2,804 M $C_B$= 0,0654 M $C_C$= 0,0652 M $C_D$= 3,58x$10^{-4}$ M $C_E$= 3,65x$10^{-5}$ M

# LISTA 7

1) Um CSTR de processa a reação A➔B. O reator recebe 12 L/min de A numa concentração $C_{A0}$= 2,5 mol/L. A equação de velocidade é $(-r_A)= 0{,}5C_A^{0,5}$ e a conversão na saída é de 70%.
a) Determine o volume do reator.
b) Após uma falha do operador, o agitador do CSTR foi deslocado para cima e a conversão final passou a ser 79%. Proponha, quantitativamente, uma explicação para este aumento de conversão.
R: a) V= 48,5 L  b) 34 + 14,5

2) A reação A ➔ B + C ocorre em um CSTR em fase líquida à pressão atmosférica e T= 150°C, com $k_1$ = 0,78 $min^{-1}$. A reação C ➔ D + E ocorre em fase gasosa em um PFR em série com este CSTR, com $k_2$ = 1800 $L.mol^{-1}.min^{-1}$. A alimentação do sistema está diluída em água conforme o esquema a seguir.

Determine as vazões de saída $F_B$ e $F_D$. Pontos de ebulição: $PE_A$= $PE_B$= 180°C, $PE_C$= 110°C, $PE_D$= $PE_E$= 110°C. Volumes dos reatores: $V_{CSTR}$= 100L, $V_{PRF}$= 50L. Densidade molar de A na fase líquida= 1,5 mol/L. Considerar mistura líquida ideal e vaporização desprezível de A e B.
R: $F_B$= 43,58 mol/min  $F_D$= 14,39 mol/min

3) Um conjunto de CSTRs de 100L cada operando em série processam isotermicamente a reação A ➔ B + C em fase líquida. Os experimentos abaixo foram realizados neste sistema.

| $v_0$ (L/min) | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X_A$ | 0,93 | 0,84 | 0,75 | 0,67 | 0,61 | 0,56 | 0,5 | 0,475 |

Sabendo-se que k= 5348000*exp(-7674/T) $min^{-1}$, determine:
a) Os experimentos foram realizados a 80, 180 ou 280°C?
b) Quantos reatores em série foram utilizados?
R: a) T= 80 °C  b) n= 15 reatores

4) A reação gasosa A ➔ B tem uma constante de velocidade de reação unimolecular igual a 0,0015 $min^{-1}$ a 27°C. Essa reação ocorre em tubos paralelos, com 3 m de comprimento e 2,54 cm de diâmetro, sob uma pressão de 10 atm a 127°C. Uma taxa de produção de 397 kg/h de B é requerida. Considerando uma energia de ativação de 25000 cal/mol, quantos tubos são necessários se a conversão de A deve ser de 90%? A e B tem massas molares iguais a 58 g/mol cada um.
R: 12 tubos

5) As reações consecutivas $\boldsymbol{A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C}$ ocorrem em fase líquida num sistema composto por inúmeros CSTRs de mesmo volume em série. Sabendo-se que $k_1$= 0,67 $h^{-1}$, $k_2$= 0,99 $h^{-1}$ e Tempo espacial = 3 min, determine:
a) A conversão de A na saída do vigésimo reator (1 ponto)
b) O número de CSTRs necessários para se obter a concentração máxima de B.

R: a) $X_A$= 0,483    b) n= 25 reatores

6) Uma polimerização constituída das reações: Decomposição do iniciador, iniciação, propagação e terminação é conduzida em um reator batelada isotérmico com um iniciador do tipo peróxido ($I \overset{k_d}{\rightarrow} 2R_0$). A taxa de consumo de monômero é dada por $(-r_M) = 340C_M\sqrt{\frac{2k_dC_I}{k_t}}\left(\frac{L}{mol.s}\right)$. Dados: $k_d$= 0,23 min$^{-1}$, $k_t$= 1x10$^5$ $\left(\frac{L}{mol.min}\right)$, $C_{M0}$= 4 mol/L=, $C_{I0}$= 0,01 mol/L.

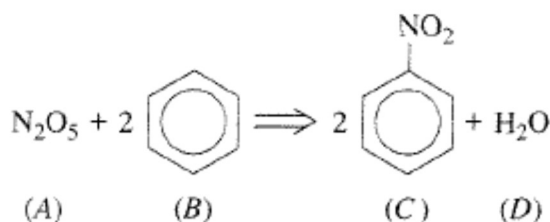
a) Determine a concentração de iniciador após 60 min de reação.
b) Determine a conversão de monômero após 50 min de reação.
c) Efeitos difusivos podem diminuir a constante de terminação $k_t$. Neste caso, qual seria o efeito sobre a massa molecular média do polímero? Explique.
R: a) $C_I$= 1,016x10$^{-8}$ M    b) $X_M$= 0,47

# LISTA 8

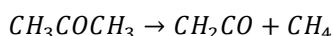
1) Uma reação elementar deve ocorrer adiabaticamente em fase líquida e sob alta pressão. Calcule os volumes de um CSTR e de um PFR necessários para processar 100 kmol/h a 60% de conversão de uma mistura de 90% em mol de A e 10% em mol de inerte. A equação da velocidade foi determinada experimentalmente por um técnico e representada como:
$-r_A = k. (C_A - C_B/K_c)$;
Dados: $A \leftrightarrow 2B$; Ea = 82 kJ/mol; $K_c$ = 5 a 323K; $CA_0$ = 10 mol/L; $Cp_A$ = 191 J/mol K; $Cp_B$ = 95,5 J/ mol K; $Cp_I$ = 175 J/ mol K; k = 25 $h^{-1}$ a 400 K; $T_{alimentação}$ = 350 K; $\Delta H^o_{Rx}$ = -8200 J/mol
R: $V_{PFR}$= 9,5 $m^3$; $V_{CSTR}$=33,4 $m^3$

2) Foi descoberto um erro na determinação da equação da velocidade dada no exercício anterior. Com base na equação de velocidade correta:
a) Calcule o volume do PFR e do CSTR necessários para processar a mesma quantidade de A.
b) Qual seriam os volumes se a concentração de A fosse diminuída para 0,8 mol/L e a proporção entre A e inertes fosse mantida?
c) Qual seriam os volumes se a concentração de A fosse mantida em 10 mol/L, porém fossem introduzidos 2 mol/L de B na alimentação?
R: a) Impossível $Xe_{Max}$= 0,25; b) $V_{PFR}$= 81,9 $m^3$; $V_{CSTR}$=300,4 $m^3$; c) Impossível $Xe_{Max}$= 0,18

3) Uma reação deve ocorrer adiabaticamente em fase líquida e sob alta pressão. Calcule os volumes de um CSTR e de um PFR necessários para processar 50 kmol/h a 30% de conversão de uma mistura de 40% em mol de A, 40% em mol de B e 20% em mol de inerte. Qual a porcentagem de erro no cálculo dos volumes se a variação da capacidade calorífica fosse negligenciada no cálculo da constante de equilíbrio?
Dados: $A + B \leftrightarrow C$; $-r_A = k. (C_A C_B – C_C/K_c)$; Ea = 75 kJ/mol; $K_c$ = 4 a 323K; $CA_0$ =1 mol/L; $CB_0$ =1 mol/L; $Cp_A$ = 140 J/mol K; $Cp_B$ = 170 J/ mol K; $Cp_I$ = 98 J/ mol K; $\Delta Cp$ = -9 J/mol K; k = 10 L $mol^{-1}$ $min^{-1}$ a 350 K; $T_{alimentação}$ = 350 K; $\Delta H^o_{Rx}$ = 60 KJ/mol
R: $V_{PFR}$= 1,06 $m^3$; $V_{CSTR}$=8,3 $m^3$; ~2%

4) A nitração de compostos aromáticos é uma reação exotérmica que geralmente utiliza ácido nítrico como catalisador. Para se diminuir o poder corrosivo da reação, pode-se utilizar $N_2O_5$ como agente de nitração como ilustrado abaixo:

Se a reação elementar for conduzida em um CSTR adiabático, determine o volume e tempo espacial necessário para que a reação atinja 35% de conversão.
Dados: $CA_0$ = 0,01 mol/L; $Cp_A$ = 84,5 J/mol K; $Cp_B$ = 137 J/ mol K; $Cp_C$ = 170 J/ mol K; $Cp_D$ = 75 J/ mol K; k = 0,09*exp[4811,2*(1/303-1/T)] $(L/mol)^2 min^{-1}$; $T_{alimentação}$ = 303 K; $\Delta H^o_{Rx}$ = -370100 J/mol; $F_{A0}$=10 mol/min; $F_{B0}$=30 mol/mim; v=1000 L/min
R: V=8500 L; t= 8,5 min

5) Uma das etapas chave na fabricação do anidrido acético é o craqueamento da acetona a ceteno e metano.

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$$

Esta reação é de primeira ordem e sua velocidade específica é:

$$lnk = 34,34 - \frac{34222}{T}$$

Sendo k dado em $s^{-1}$ e T em K.
Deseja-se alimentar 7850 kg de acetona por hora em um reator tubular. Se o reator é adiabático, a acetona é alimentada pura, a temperatura de entrada é de 1035 K e a pressão de 1,6 atm.
a) qual o volume do reator para uma conversão de 20%?
b) Qual o volume de um CSTR para a mesma conversão?
Dado: $T_0 = 1035K; P_0 = 1,6\,atm;\ H°_{acetona} = -216,67\frac{KJ}{mol}; H°_{ceteno} = -61,09\frac{KJ}{mol}; H°_{metano} = -74,81\frac{KJ}{mol} Cp_{acetona} = 163\frac{J}{mol\,K};\ Cp_{ceteno} = 83\frac{J}{mol\,K}; Cp_{metano} = 71\frac{J}{mol\,K};$
R: a) 1,1 $m^3$ b) 3,84 $m^3$

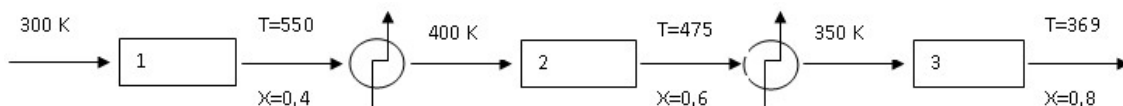
6) A reação de $\boldsymbol{A \rightleftarrows B}$ será conduzida em um CSTR adiabático em fase liquida com alimentação $T_0$= 150°C $v_0$= 3 L/min, $C_{A0}$= 2 mol/L. São dados: $k_d$= 7,1 $min^{-1}$ a 100°C, E= 4400 cal/mol, $K_C$= 3 a 100°C, $\Delta H_{RX}$= -4200 cal/mol, $C_{PA}$=$C_{PB}$= 33 cal/(mol.K).
a) Determine a temperatura e a conversão adiabática de equilíbrio.
b) Determine a velocidade da reação para 80% da conversão de equilíbrio.
c) Explique, com palavras, o que aconteceria com a conversão adiabática de equilíbrio ao se aumentar a temperatura de alimentação.
R: a) $T_e$= 481 K $X_{Ae}$= 0,456 b) 11,8 mol/(L.min)

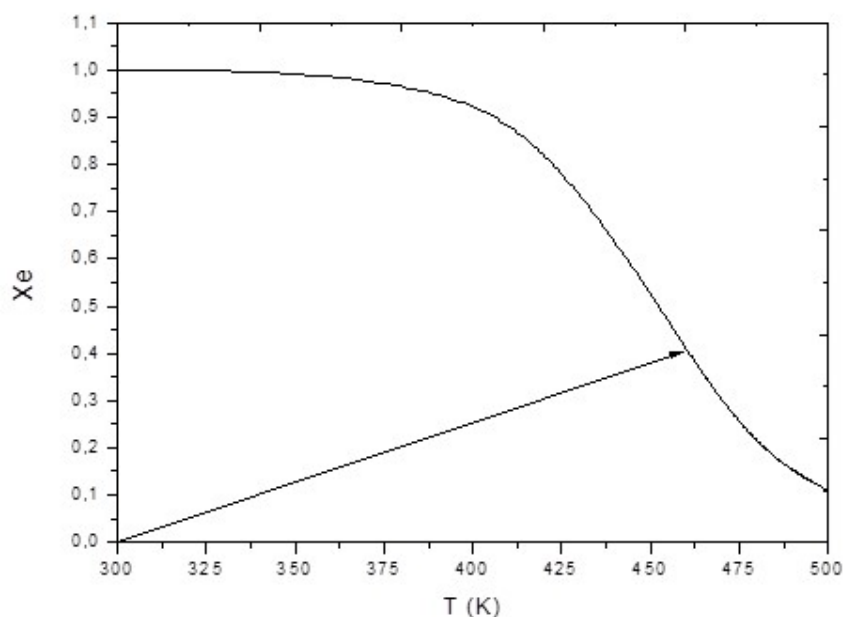
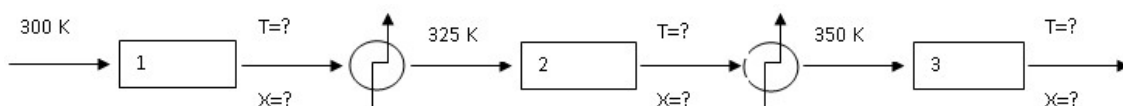
7) Duas correntes líquidas são alimentadas a um CSTR adiabático. A primeira consiste em 50 L/h de ‘A’ na concentração de 2 mol/L a 50°C e a segunda consiste em 35 L/h de inerte a 80°C. Sabendo-se que a reação 2A ➔ B + C é de segunda ordem, determine o volume do CSTR necessário para se obter uma conversão de 60% de A.
DADOS: $C_{PA}$ = $C_{PB}$= $C_{PC}$= 80 J/(mol.K), $C_{PInerte}$= 130 J/(mol.K), $\Delta H°_{RX}$= - 60000 J/(mol de B), $\rho_{inerte}$= 5 mol/L, $\boldsymbol{k = 7,05exp\left(-\frac{457}{T}\right)}$ [L/(mol.h)]
R: V= 119,3 L

# LISTA 9

1) Determine a carga térmica de cada trocador para uma vazão molar de A de 50 mol/s e a vazão do fluido refrigerante de cada trocador necessária para absorver essa energia. Determine também a área de cada trocador necessária para essa taxa de transferência de calor, sendo que estes trocadores operam em contracorrente e que U = 100 cal/(s $m^2$ K). Sabe-se que a temperatura de entrada do fluido refrigerante que possui capacidade calorífica igual a 18 cal/(mol K) é de 250 K e que esta não pode exceder 450 K. As temperaturas de entrada em cada reator são dadas no esquema a seguir:

Reação: A → B

$Cp_A$ = 100 cal/mol K

R: 1º trocador: Q= -750000 cal/s; mc=208,33 mol/s; A = 60,82 $m^2$;
2º trocador: Q= -625000 cal/s; mc=173,61 mol/s; A = 115,52 $m^2$

2) Que conversão poderia ser atingida se o reator da questão anterior fosse acoplado em série a dois resfriadores interestágios e a outros dois reatores? Determine também a carga térmica de cada trocador para uma vazão molar de A de 50 mol/s e a vazão do fluido refrigerante de cada trocador necessária para absorver essa energia. Determine também a área de cada trocador necessária para essa taxa de transferência de calor, sendo que estes trocadores operam em contracorrente e que U = 100 cal/(s $m^2$ K). Sabe-se que a temperatura de entrada do fluido refrigerante que possui capacidade calorífica igual a 18 cal/ (mol K) é de 250 K e que esta não pode exceder 390 K. Considere que a conversão atingida em cada reator seja de 80% da conversão de equilíbrio. As temperaturas de entrada em cada reator são dadas no esquema a seguir:

R: 1º Reator: Te=460 K; T= 428 K; Xe=0,40; X=0,32
2º Reator: Te=436 K; T=414,6 K; Xe=0,68; X=0,544
3º Reator: Te=416 K; T=407,6 K; Xe=0,86; X=0,688
1º trocador: Q= -257500 cal/s; mc=102,18 mol/s; A = 47,32 $m^2$;
2º trocador: Q= -161500 cal/s; mc=64,1 mol/s; A = 30 $m^2$

3) A reação elementar A + B → C ocorre em um CSTR de 1000L. A temperatura de alimentação é de 25°C. Como o reagente A tem baixo ponto de ebulição a temperatura de operação não pode ultrapassar 100 °C. Calcule a temperatura e a conversão adiabática e diga se este reator pode ser utilizado para processamento desta reação. Determine a temperatura adiabática da reação no caso de uma serpentina de 8500 $cm^2$ de superfície ser usada para resfriamento do reator. A temperatura do fluído é constante e igual a 20ºC.
Dados: $Cp_A$ = 150 J/ mol K; $Cp_B$ = 75 J/ mol K; $Cp_C$ = 200 J/ mol K; $H^o_A$ = -150000 J/mol; $H^o_B$ = -300000 J/mol; $H^o_C$ = -500000 J/mol; k= $29500e^{-32400/(RT)}$ L/(mol h); $C_{A0}$=4 mol/L; $C_{B0}$= 2 mol/L; $F_0$=10 Kmol/h; U=20000 J/(min $m^2$ K)
R: Sem trocador: T=400 K maior que a permitida. Não pode usar.
Com trocador: T=309 K menor que a permitida. Pode usar.

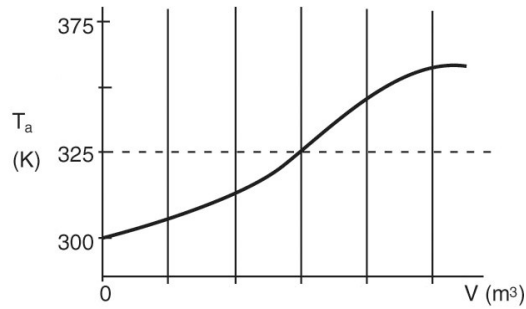
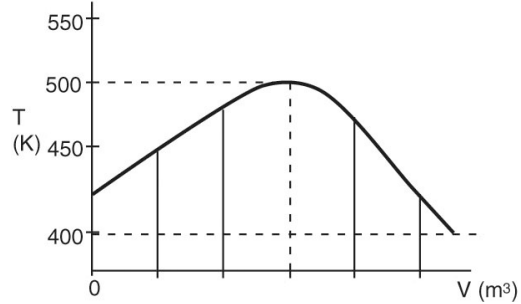
4) A reação de primeira ordem A + B → C + D possui velocidade específica igual a ln(k) = 2 – 2600/T (T dado em kelvin e k em $s^{-1}$). Salienta-se que a reação é de primeira ordem em relação a A e de ordem zero em relação a B. Sabendo-se que a vazão de alimentação é de $v_0$= 200 L/s e $F_0$= 400 kmol/h (com quantidades equimolares de A e B) e que o reator consiste de 10 tubos, associados em paralelo, de 0,15 $m^3$ cada, determine a conversão final para cada um dos casos a seguir. A temperatura de entrada em todos os casos é de 500 K, não podendo ultrapassar 700 K.
Caso 1- O reator é operado adiabaticamente
Caso 2- O reator é circundado por um trocador de calor, em que o coeficiente de transferência de calor (U) é de 100 J/($m^2$ s K), a temperatura do meio de resfriamento ($T_a$) é constante e igual a 400 K e a área de transferência de calor por unidade de volume de tubo é 100 $m^{-1}$.
Caso 3- O trocador de calor do caso 2 tem agora um meio de aquecimento com temperatura variável. Ar será utilizado em concorrente, entrando numa temperatura de 400 K e com vazão molar de 29 mol/s. O calor específico do ar é de 34,5 J/ mol K
R: Caso 1: $X_A$= 0,533 Caso 2: $X_A$= 0,267 Caso 3: $X_A$= 0,47

5) Um CSTR adiabático de 200 L foi projetado para operar a reação A → B em fase líquida. São conhecidos: $C_{PA}$= $C_{PB}$= 162 cal/(mol.K); $\Delta H_{RX}$= -46000 cal/mol; $C_{A0}$= 6,67 mol/L; $v_0$= 0,2 L/s; $T_0$= 293 K, : k= $2x10^{-4}$ $s^{-1}$ a 20°C, E= 4000 cal/mol.
a) Determine a temperatura de reação e a conversão;
b) Se uma serpentina com UA= 800 cal/(s.K) fosse instalada no reator a fim de se obter 90% de conversão, qual deveria ser a temperatura do fluido na serpentina?
c) A instalação da serpentina melhorou o processo? Por quê?
d) Sugira um fluido para a serpentina que seja economicamente viável
R: a) T= 520 K $X_A$= 0,8 b) $T_a$= 686,3 K

6) Um PFR adiabático irá processar a reação A → 2B em fase liquida com alimentação $T_0$= 350K, $F_{A0}$= 300 mol/min, $C_{A0}$= 1,5 mol/L. São dados: k= 10 L.$mol^{-1}min^{-1}$ (a 350K), E= 75000 J/mol $\Delta H_{RX}$= 10000 J/mol, $C_{PA}$= 140 J/(mol.K), $C_{PB}$=70 J/(mol.K), $X_A$= 0,4.
a) Determine o volume do PFR.
b) Determine a concentração de B na saída do reator.
c) Se o PFR fosse equipado com uma camisa de aquecimento, o volume necessário para se atingir $X_A$= 0,4 seria menor? Explique.
d) Pode-se afirmar que é mais econômico trabalhar com o PFR encamisado? Por quê?
R: a) V= 40,6 L b) $C_B$= 1,2 mol/L c) Sim

7) As reações irreversíveis em fase líquida
Reação 1: A + B → 2C $r_{1C} = k_{1C}C_AC_B$
Reação 2: 2B + C → D $r_{2D} = k_{2D}C_BC_C$

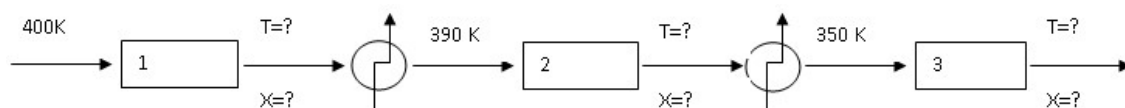
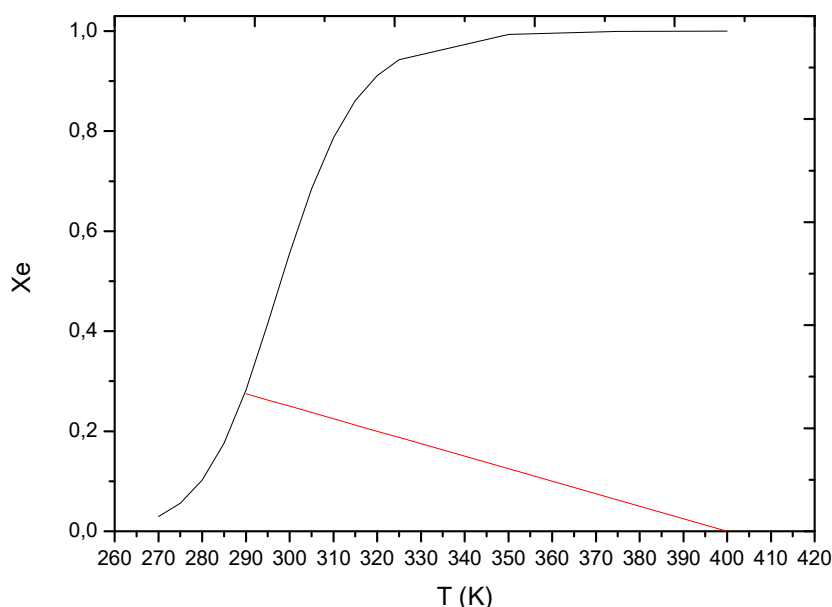
ocorrem em um PFR com trocador de calor. O seguinte perfil de temperatura foi obtido para a reação e a corrente de refrigerante. As concentrações de A, B, C e D foram medidas em um ponto do reator, onde a temperatura do líquido (T) atingiu um máximo, encontrando-se $C_A$ = 0,1, $C_B$ = 0,2; $C_C$ = 0,5 e $C_D$ = 1,5 mol/L. O produto entre o coeficiente global de transferência de calor e a área do trocador de calor por unidade de volume (Ua) é 10 cal/(s L K). A alimentação é equimolar entre A e B, sendo a vazão molar de entrada de A igual a 10 mol/s. Qual é a energia de ativação da reação 1?

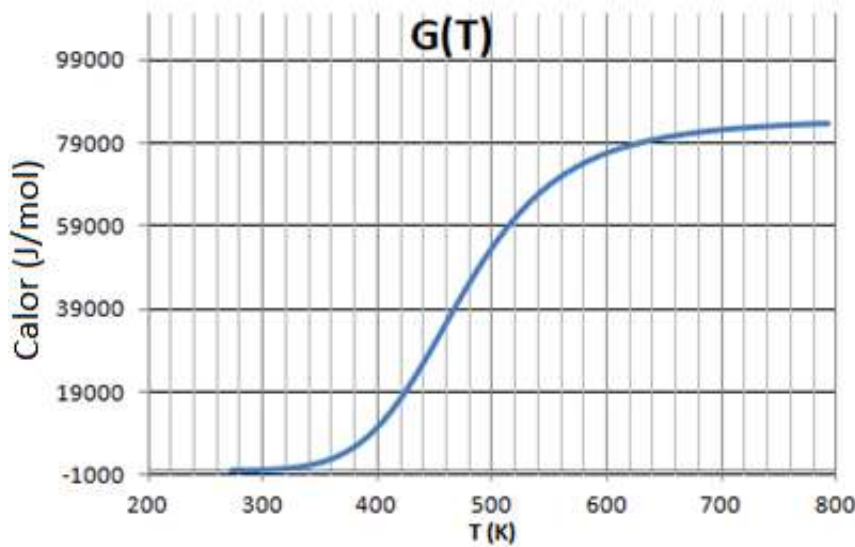
Dados: $Cp_A = Cp_B = Cp_C$ = 30 cal/(mol K); $Cp_D$ = 90 cal/(mol K); $Cp_I$ = 100 cal/(mol K); $k_{1C}$ = 0,043 L/(mol s) a 400 K; $\Delta H^o_1$ = -50000 cal/mol de A; $\Delta H^o_2$ = 5000 cal/mol de B; $k_{2D} = 0{,}4e^{5000\left(\frac{1}{500}-\frac{1}{T}\right)}$. k dado em L/(mol s) e T em K

R: E = 18,3 kcal/mol

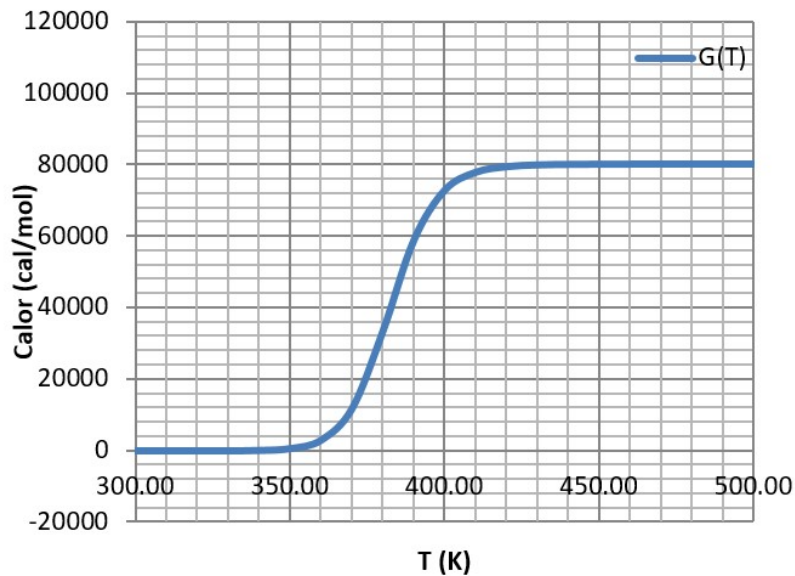
# LISTA 10

1) Para a reação elementar A + B ↔ C (líquida) faça um gráfico de equilíbrio em função da temperatura. Determine a temperatura e a conversão adiabáticas de equilíbrio, quando uma mistura equimolar de A e B é alimentada no reator a uma temperatura de 350 K.
Dados: $CA_0$ = 10 mol/L; $Cp_A$ = 100 J/mol K; $Cp_B$ = 90 J/ mol K; $Cp_C$ = 175 J/ mol K; k = 25 $h^{-1}$ a 400 K; $T_{alimentação}$ = 350 K; $\Delta H^o_{Rx}$ = -8200 J/mol; $K_c$ = 5 a 323K
R: T=392 K; X=0,83

2) Para a reação elementar em fase líquida A ↔ B faça um gráfico da conversão de equilíbrio em função da temperatura. Determine a temperatura e a conversão adiabáticas de equilibro, quando A puro é alimentado no reator a uma temperatura de 300 K.
Dado: $H^o_A(298\ K) = -40000\ cal/mol$ ; $H^o_B(298\ K) = -60000\ cal/mol$; $Cp_A$=50 cal/mol K; $Cp_B$=50 cal/mol K; $K_c$ = 100000 a 298 K
R: Te=460K; Xe=0,4

3) Para a reação elementar em fase líquida A ↔ B faça um gráfico da conversão de equilíbrio em função da temperatura.
a) Determine a temperatura e a conversão adiabática de equilibro quando A puro é alimentado no reator a uma temperatura de 400 K. Demonstrar os cálculos efetuados (incremento de 10ºC).
b) Que conversão poderia ser atingida se o reator fosse acoplado em série a dois aquecedores interestágios e a outros dois reatores?
c) Determine a temperatura de saída e a conversão em cada um dos reatores
d) Determine a carga térmica de cada trocador para uma vazão molar de A de 50 mol/s e a vazão do fluido refrigerante de cada trocador necessária para ceder essa energia. Determine também a área de cada trocador necessária para essa taxa de transferência de calor, sendo que estes trocadores operam em concorrente e que U = 100 cal/(s $m^2$ K). ). Sabe-se que a temperatura de entrada do fluido de aquecimento, cuja capacidade calorífica é igual a 18 cal/ (mol K), é de 500 K e que esta não pode se menor que 420 K.
Dado: $H^o_A(298\ K) = -60000\ cal/mol$ ; $H^o_B(298\ K) = -40000\ cal/mol$; $Cp_A$=50 cal/mol K; $Cp_B$=50 cal/mol K; $K_c$ = 1 a 298 K

R: T=290K; X=0,28
1º Reator: T=290 K; X=0,28
2º Reator: T=298,5 K; X=0,52
3º Reator: T=303 K; X=0,64
1º trocador: Q= 250000 cal/s; mc=173,61 mol/s; A = 27 $m^2$;
2º trocador: Q= 128750 cal/s; mc=89,4 mol/s; A = 10,35 $m^2$

4) A reação A ➔ B é processada em um CSTR de 15 L encamisado com alimentação: $F_{A0}$= 10 mol/min, $C_{A0}$= 1,5 mol/L. Dados: $\Delta H_{RX}$= -85000 J/mol, $T_0$= 293 K, $T_a$= 413 K, $C_{PA}$=$C_{PB}$= 181 J/(mol.K), UA= 290 J/(min.K)

a) Determine as temperaturas dos estados estacionários e identifique quais são estáveis.
b) Identifique as temperaturas de alimentação ($T_0$) para os pontos de ignição e extinção.
c) Em um dado momento há uma oscilação no processo e o reator passa a operar em torno de 445K. Sabendo-se há perigo de explosão se a reação atingir 700K, que ação deve ser tomada?
d) Qual deveria ser a temperatura do fluido da camisa para se ter o estado estacionário instável a T= 420K? Manter as demais condições constantes
R: a) $T_1$= 310 K $T_2$= 445 K $T_3$= 700 K ($T_1$ e $T_3$ são estáveis) b) Ignição: $T_0$= 345 K Extinção: $T_0$= 196 K c) Baixar $T_a$ d) $T_a$= 634 K

5) A reação elementar em fase líquida A ➔ B ocorre em um CSTR com um trocador de calor. A puro entra no reator.
a) Calcule G(T) a 400K.
b) Escreva a equação de R(T) para $T_0$=37°C.
c) Plote R(T) no gráfico abaixo. Determine as temperaturas de operação dos múltiplos estados estacionários. Quais estados são localmente estáveis?
d) Qual a conversão correspondente ao estado estacionário instável?
e) Determine as temperaturas ($T_0$) de ignição e extinção.
f) Qual deveria ser a temperatura de alimentação para se obter uma conversão de 30%?
Dados: UA= 4600 cal/min K; $CP_A$= $CP_B$= 140 cal/mol K; $T_a$= 30 °C;
$\Delta H_R^o$ = -80000cal/mol de A; k= 1 $min^{-1}$ a 400 K; E/R = 20000K; V=10 L; $v_o$=1 L/min; $F_{A0}$=10 mol/min
R: a) G= 72000 cal/mol b) R= 600T-182780 c) $T_1$= 305 K $T_2$= 386 K $T_3$= 436 K ($T_1$ e $T_3$ são estáveis) d) $X_A$= 0,61 e) $T_0$= 197,3 K (extinção) $T_0$= 527,3 K (ignição) f) $T_0$= 445,1 K

6) Reconsidere o exercício anterior e responda:
a) Se metade da alimentação for substituída por inertes ($C_{P,inerte}$= 700 cal/mol.K), quais serão as temperaturas dos estados estacionários para $T_0$= 37°C?
b) Quais serão as temperaturas dos estados estacionários para $T_0$=37°C se aumentarmos o volume do reator em 10%?
R: a) T= 305 K b) $T_1$= 450 K $T_2$= 382 K $T_3$= 305 K

7) A reação elementar em fase líquida A ↔ B ocorre em um CSTR com um trocador de calor. A puro entra no reator.
a) Deduza expressões para calcular o calor gerado. Calcule G(T) a 400K.
b) Quais as temperaturas dos estados estacionários.
c) Quais estados estacionários são localmente estáveis
d) Qual a conversão correspondente ao estado estacionário superior
e) Varie a temperatura $T_a$ e faça um gráfico de temperatura do reator em função de $T_a$, identificando as temperaturas de ignição e de extinção
f) Se o trocador falhasse, qual seria a conversão e qual seria a temperatura do reator quando o novo estado estacionário superior fosse atingido
Dado: UA= 3600 cal/min K; $C_{PA}$= $C_{PB}$= 40 cal/mol K; $\Delta H^o$ = -80000 cal/mol de A; K=100 a 400K; k= 1 min$^{-1}$ em 400 K; E/R = 20000K; V=10 dm$^3$; $v_o$=1 dm$^3$/min; $F_{A0}$=10 mol/min; $T_a$= 37 °C; $T_0$=37°C
R: a) G= 72072 cal/mol b) 310 K, 377 K e 418 K c) Estáveis: 310 K e 418 K d) $X_A$= 0,56
e) Extinção: $T_a$= 208 K, Ignição: $T_a$= 365 K f) $X_A$= 0,067 T= 431 K

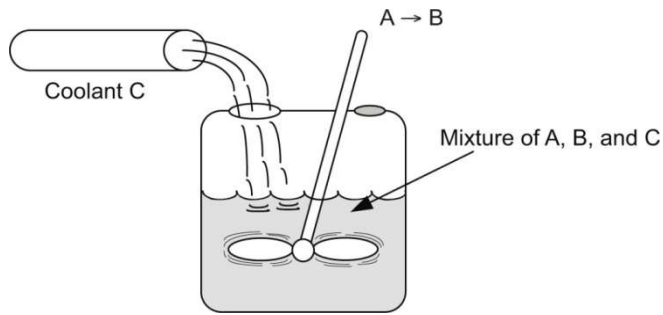
# LISTA 11

1) Um reator batelada de 20 L, isolado termicamente, foi utilizado para determinação cinética de uma reação líquida. Este reator é carregado com A e B a 180 ºC.
Dado: A + B → C; $Cp_A$ = 30 J/ mol K; $Cp_B$ = 20 J/ mol K; $Cp_C$ = 50 J/ mol K; $Cp_I$ =10 J/ mol K $k_1$ = 0,0006 $min^{-1}$ a 350 K; $H_A$ = -65 KJ/mol; $H_B$ = -95 KJ/mol; $H_C$ = -225 KJ/mol; $Ea_1$ = 25000 J/mol; $C_{A0}$ = 0,5 mol/L; $C_{B0}$=27 mol/L; $C_{C0}$=0,05 mol/L; fração de inerte na alimentação = 9%; Considere B em grande excesso.
a) Quantos minutos seriam necessários para a mistura reacional atingir a conversão de 45%?
b) Qual a temperatura no interior do reator neste instante?
R: a) t= 117 min; b) T= 478 K

2) Em um reator de 5m³ foram carregados 10kmol de A, 30kmol de B e 100kmol de água. A reação é normalmente conduzida isotermicamente a 100°C.
Dados: A + 2B→C; $-r_A = k. C_AC_B$; Ea = 1000cal/mol; $Cp_A$ = 40cal/ mol K; $Cp_B$ = 9cal/ mol K; $Cp_{H2O}$ = 18cal/ mol K; k = 0,0002L/mol min a 200 °C; ∆H = -450000cal/mol; ∆Cp = 0; UA=40 kcal/(min ºC);
O reator explodiria se:
a) UA=40 kcal/(min ºC) e Ta = 200 K?
b) UA=40 kcal/(min ºC) e Ta = 298 K?
c) UA=10 kcal/(min ºC) e Ta = 200 K?
d) UA=40 kcal/(min ºC) e Ta = 275 K
OBS: Considere que o trocador quebre no tempo de 30 min ou de 12 h e que para o reator explodir o calor gerado pela reação tem que ser superior ao removido. Sabendo-se que a eficiência do trocador pode variar entre 95-100%, qual trocador vc utilizaria para evitar qualquer problema de explosão, justifique?
R: trocador da letra a

3) A reação A + B ↔ C é conduzida adiabaticamente em um reator batelada a volume constante. A lei de velocidade é $-r_A = k_1 C_A^{0,5} C_B^{0,5} - k_2 C_C$.
Faça um gráfico de conversão, da temperatura e das concentrações das espécies reagentes em função do tempo.
Dado: $Cp_A = Cp_B$ = 25 J/ mol K; $Cp_c$ = 40 J/ mol K; $k_1$ = 0,002 $s^{-1}$ a 373 K; $k_2$ = 0,00003 $s^{-1}$ a 373 K; ∆Hº = -40 KJ/mol de A; $T_0$ = 100ºC; $Ea_1$ = 100 kJ/mol; $Ea_2$ = 150 kJ/mol; $C_{A0}$ = 0,1 mol/L; $C_{B0}$ = 0,125 mol/L

4) um reator em batelada, usado para produzir nitroanilina a partir de amônia com o-nitroclorobenzeno em solução aquosa, é operado com $T_0$= 175ºC e $P_0$= 500 psi. A temperatura da água de refrigeração do trocador de calor é de 25ºC, mantida ao longo do trocador.
O reator foi carregado com 9,044 kmol de A, 33 kmol de B e 103,7 kmol de água.
Determine a conversão após duas horas de reação.
Dados: $-r_A = k_A C_A C_B$; $k_A = 0{,}00017 \frac{m^3}{kmol\ min}$ $a\ 188°C$; $V = 5{,}119\ m^3$; $\Delta H = -5{,}0 \times 10^5 \frac{cal}{mol}$; $E = 11273 \frac{cal}{mol}$; $UA = 15{,}83\ \frac{kcal}{\min °C}$; $T_a = 298\ K$; $Cp_A = 40 \frac{cal}{mol\ K}$; $Cp_{água} = 18 \frac{cal}{mol\ K}$; $Cp_B = 8{,}38 \frac{cal}{mol\ K}$; $Cp_C = Cp_D = 28{,}38 \frac{cal}{mol\ K}$; $A + 2B \rightarrow C + D$
R: $X_A$= 0,258

5) Opera-se um reator batelada que conduz uma reação de primeira ordem, em fase líquida exotérmica. Um refrigerante inerte é adicionado à mistura reacional para controlar a temperatura. A temperatura é mantida constante através da variação da vazão volumétrica do refrigerante.
a) Calcule a vazão volumétrica do refrigerante 2 horas após o início da reação
b) Se for usado um solvente que entre em ebulição mesmo a temperaturas moderadas em substituição ao refrigerante. Qual a taxa de evaporação do solvente após 2 horas?
Dado: calor latente de vaporização 1000 Btu/lb; $N_{A0}$ = 25 lbmol; $V_{solvente/refrigerante}$= 300 ft³; temperatura de reação 100 ºF; k = 0,00012 $s^{-1}$; temperatura do refrigerante= 80ºF; calor específico de todos os reagentes 0,5 Btu/(lb ºF); massa específica de todos os componentes 50 lb/ft³; ∆Hº = -25000 Btu/lbmol; $C_{A0}$ = 0,5 lbmol/ft³; Volume inicial 50 ft³.

R: a) 3,16 lb/s;    b) 0,032 lb/s

6) A hidrólise do anidrido acético pode ser representada por A + B ➔ 2C e foi conduzida adiabaticamente num reator batelada. A lei de velocidade é postulada como sendo:

$$(-r_A) = kC_A^{\alpha} C_B^{\beta}$$

a) Suponha $\Delta C_P = 0$ e mostre que, quando a conversão for completa ($X_A=1$), a diferença entre a temperatura final, $T_f$, e a temperatura inicial, $T_0$ será igual a

$$T_f - T_0 = \frac{\Delta H_{RX}^0}{\sum \theta_i c_{Pi}}$$

b) Mostre que as concentrações de A e B podem ser escritas como:

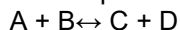
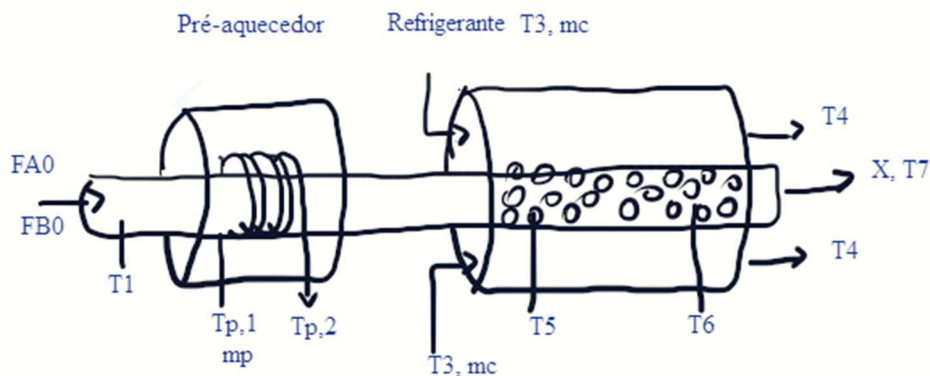
$$C_A = C_{A0} \frac{T_f - T}{T_f - T_0} \qquad C_B = C_{A0} \left[ \frac{\theta_B T_f - T + (T_0 - \theta_B T_0)}{T_f - T_0} \right]$$

c) Mostre que o balanço não estacionário de energia pode ser escrito como

$$\frac{dT}{dt} = \left[ \frac{-\Delta H_{RX}^0}{\sum \theta_i c_{Pi}} \right] \frac{kC_{A0}^{\alpha+\beta-1}}{(T_f - T_0)^{\alpha+\beta}} \left[ (T_f - T)^{\alpha} \left( \theta_B T_f - T + (T_0 - \theta_B T_0) \right)^{\beta} \right]$$

# LISTA 12

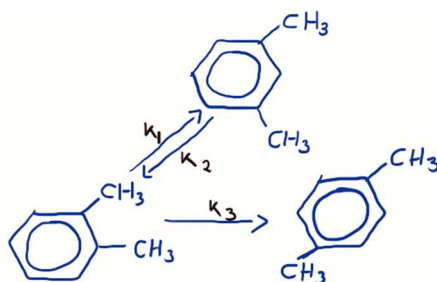
1) O seguinte sistema de reator é usado para fazer uma reação catalítica reversível

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

A alimentação é equimolar em A e B a uma temperatura $T_1$ de 300 K

Investigue o sistema reacional para inferir os problemas para uma reação exotérmica e uma reação endotérmica. Em seguida, sugira medidas para resolver o problema

a) Reação exotérmica. A conversão esperada e a temperatura de saída são X = 0,75 e T = 400 K. Abaixo os dados obtidos experimentalmente.
Caso 1:na saída X= 0,01 e T = 305 K
Caso 2:na saída X= 0,10 e T = 550 K
Caso 3:na saída X= 0,20 e T = 350 K
Caso 4:na saída X= 0,50 e T = 450 K
Caso 5:na saída X= 0,01 e T = 400 K
Caso 6:na saída X= 0,30 e T = 500 K

b) Reação endotérmica. A conversão esperada e a temperatura de saída são X = 0,75 e T = 350 K. Abaixo os dados obtidos experimentalmente.
Caso 1:na saída X= 0,40 e T = 320 K
Caso 2:na saída X= 0,02 e T = 349 K
Caso 3:na saída X= 0,002 e T = 298 K
Caso 4:na saída X= 0,20 e T = 350 K

R: a) caso 1- quebra do pré-aquecedor ou catalisador sem atividade
caso 2- problema com o trocador de calor
caso 3- quebra do pré-aquecedor ou catalisador sem atividade
caso 4- problema com o trocador de calor
caso 5- catalisador sem atividade
caso 6- problema com o trocador de calor
b) caso 1- quebra do pré-aquecedor ou troca de calor não efetiva
caso 2- catalisador sem atividade
caso 3- quebra do pré-aquecedor ou troca de calor não efetiva
caso 4- catalisador sem atividade

2) Xileno tem três isômeros principais: m-xileno, o-xileno e p-xileno. Quando o-xileno é passado sobre um catalisador, as seguintes reações são observadas.
A alimentação para o reator PBR é equimolar para m-xileno e o-xileno. Para uma vazão total de alimentação de 2 mol/min e para as condições de reações dadas a seguir, faça um gráfico de temperatura e das vazões molares de cada espécie em função da massa do catalisador, até a massa de 100 kg.

a) Encontre a menor concentração de o-xileno atingido no reator
b) Encontre a maior concentração de m-xileno atingido no reator
c) Encontre a concentração máxima de o-xileno no reator
d) Repita os itens de (a) a (c) para uma alimentação pura de o-xileno
Dados: $Cp_A = Cp_B = Cp_C$ = 100 J/ mol K; $\Delta H^o_1$ = -1800 J/mol de O-xileno; $\Delta H^o_3$ = -1100 J/mol de o-xileno; $k_1 = 0{,}5e^{2\left(1-\frac{320}{T}\right)}$ L/(kgcat min); $k_2 = k_1/K_c$; $k_3 = 0{,}005e^{4{,}6\left(1-\frac{460}{T}\right)}$ L/(kg cat min); $K_c = 10e^{4{,}8\left(\frac{430}{\square}-1{,}5\right)}$; $T_0$= 330 K; $T_a$ = 500 K; W = 100 kg; $C_{T0}$ = 2 mol/L; $Ua/\rho_b$ = 16 J/(kgcat min ºC)
R: a) 0,568 mol/L; b) 1,253 mol/L; c) 1 mol/L; d) 0,638; 1,09 e 2 mol/L, respectivamente

3) A reação $\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \boldsymbol{C}+\boldsymbol{D}$ será catalisada em um leito recheado seguindo a taxa de reação $(-\boldsymbol{r_A}) = \frac{42\left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{4}\right)}{9C_B + 1{,}4C_D} \left(\frac{mol}{kg\ cat.min}\right)$. Considerando uma alimentação de 100 mol/min para cada reagente e $v_0$= 10 L/min , determine:
a) a massa de catalisador necessária para se atingir uma conversão de 60%;
b) A conversão de equilíbrio da reação.
c) Explique, com base nos fenômenos envolvidos em catálise heterogênea, qual seria o efeito da redução da vazão sobre a conversão.
R: a) W= 2,92 kg b) $X_{Ae}$= 0,667

4) A hidrogenação de etileno para formar etano, representada como A + B ➔ C, ocorre sobre um catalisador de cobalto molibdênio. Faça uma análise de regressão não linear dos dados fornecidos na Tabela a seguir e determine os parâmetros da lei de velocidade:

$$(-r_B) = \frac{kP_AP_B}{1+K_CP_C+K_BP_B}$$

| Experimento | $(-r_B)\ \frac{mol}{kgcat\ s}$ | $P_B\ (atm)$ | $P_C\ (atm)$ | $P_A\ (atm)$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,04 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 3,13 | 1 | 1 | 3 |
| 3 | 5,21 | 1 | 1 | 5 |
| 4 | 3,82 | 3 | 1 | 3 |
| 5 | 4,19 | 5 | 1 | 3 |
| 6 | 2,391 | 0,5 | 1 | 3 |
| 7 | 3,867 | 0,5 | 0,5 | 5 |
| 8 | 2,199 | 0,5 | 3 | 3 |
| 9 | 0,75 | 0,5 | 5 | 1 |

R: k= 3,348 $K_B$= 2,21 $K_C$= 0,043

5) Repita o exercício anterior considerando a seguinte lei de velocidade:

$$(-r_B) = \frac{kP_AP_B}{(1+K_BP_B)^2}$$

Qual dos modelos melhor descreve os dados?
R: k= 2,01   $K_B$= 0,362

6) O ciclo-hexanol foi passado sobre um catalisador para formar água e ciclo-hexeno, tendo uma reação global na forma: A ➔ B + C. Os seguintes dados foram obtidos:

| Corrida | $(r_B)\ x\ 10^5\ \frac{mol}{L\,s}$ | $P_A\ (atm)$ | $P_C\ (atm)$ | $P_B\ (atm)$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3,3 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1,05 | 5 | 1 | 1 |
| 3 | 0,565 | 10 | 1 | 1 |
| 4 | 1,826 | 2 | 5 | 1 |
| 5 | 1,49 | 2 | 10 | 1 |
| 6 | 1,36 | 3 | 0 | 5 |
| 7 | 1,08 | 3 | 0 | 10 |
| 8 | 0,862 | 1 | 10 | 10 |
| 9 | 0 | 0 | 5 | 8 |
| 10 | 1,37 | 3 | 3 | 3 |

Suspeita-se que a reação pode envolver um mecanismo de sítio duplo, mas não se sabe ao certo. Acredita-se que a constante de equilíbrio de adsorção para ‘A’ esteja em torno de 1 e seja aproximadamente uma ou duas ordens de grandeza maior que as constantes de equilíbrio de adsorção para os outros componentes.
a) Sugira uma lei de velocidade e um mecanismo consistentes com os dados fornecidos;
b) Determine as constantes necessárias para a lei de velocidade.
R: $(r_B) = \frac{137,7\left[P_A - \frac{P_B P_C}{1,01x10^4}\right]}{[4,77P_A + 0,423P_B + 0,262P_C + 1]^2}$

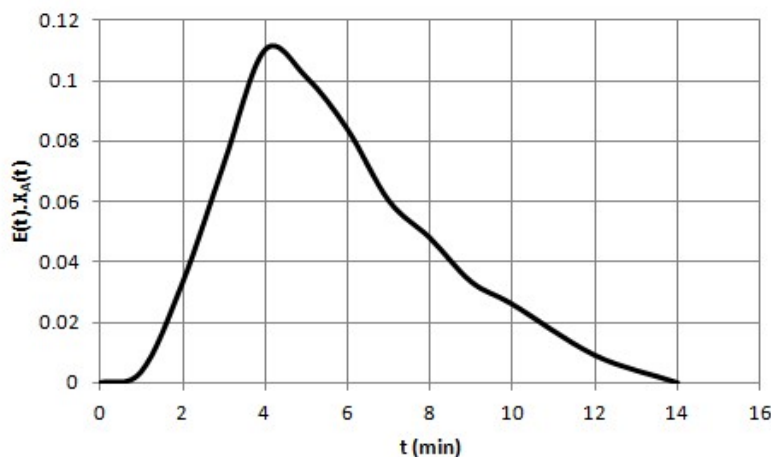
## LISTA 13

1) Uma alimentação em pulso de um traçador foi utilizada em um reator real com os seguintes resultados:
Para $t \leq 10$ min, $C_{(T)}$= 0
Para 10$< t < 30$ min, $C_{(T)}$= 10 g/dm$^3$
Para t≥ $30$ min, $C_{(T)}$= 0 g/dm$^3$
A reação de segunda ordem A→B, com k = 0,1 L/(mol min), deve ser feita com uma concentração de entrada de A igual a 1,25 mol/L, a uma vazão volumétrica de 10 L/min. Aqui k é dado em 325 K.
a) Qual a fração de material que sai entre 20 e 30 min?
b) Qual o tempo de residência médio?
c) Qual a conversão em um PFR e um CSTR ideais para $t_m$?
R: a) 50%  b) 20 min  c) $X_{CSTR}$ = 0,54 e $X_{PFR}$=0,714

2) Usando o modelo de dispersão e de tanques em série, calcule a conversão para um vaso fechado para a isomerização de primeira ordem
A→ $B$
Com k = 0,18 min$^{-1}$
Os resultados dos testes feitos com traçador foram:

| **t (min)** | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C(t) (g/m³)** | 0 | 1 | 5 | 8 | 10 | 8 | 6 | 4 | 3 | 2,2 | 1,5 | 0,6 | 0 |

Compare as conversões obtidas com a conversão calculada para um PFR e para um CSTR ideais.
R: dispersão e tanques em série: 0,57;  PFR: 0,6;  CSTR: 0,48

3) O gráfico a seguir foi obtido para a reação A ➔ B realizada isotermicamente em um reator tubular. Dado: k= 0,2 min$^{-1}$.
a) Determine a conversão real com base no modelo de segregação.
b) Determine a conversão ideal considerando tempo espacial de 5,17 min.
c) Explique a diferença entre as conversões real e ideal.

R: a) $\overline{X_A} = 0{,}61$  b) $X_A$= 0,644

4) A reação irreversível de primeira ordem em fase líquida A ➔ B ocorre em um CSTR não ideal, que pode ser modelado usando o modelo de segregação. Medidas de DTR no reator forneceu um tempo espacial igual a 5 min, com desvio de 3 min. Para uma concentração de entrada de A puro de 1 mol/L, a conversão média na saída foi de 10%. Estime a constante de velocidade, k. Sugestão: Considere uma distribuição gaussiana.

R: k= 0,0238 $min^{-1}$

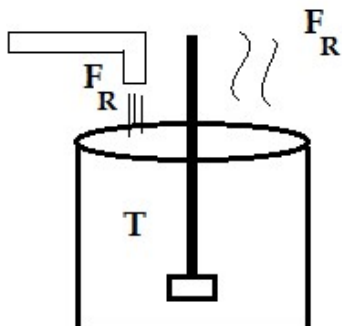
5) A reação em fase liquida A➔ B, de terceira ordem, com uma concentração de entrada de 2 M, ocorreu em um reator que tem a seguinte DTR:

E(t)= 0 (para t < 1 min)
E(t)= 1 (para 1 ≤ t ≤ 2 min)
E(t)= 0 (para t > 2 min)

Para operação isotérmica a 380 K, qual é a conversão prevista por um CSTR, um PFR e pelo modelo de segregação?
DADOS: k= 0,3 $L^2/(mol^2\ min)$ a 380 K, E/R= 2000 K, $\Delta H_{RX}^{0} = -40000\ cal/mol$,
$C_{PA}$= $C_{PB}$= 25 cal/(mol K).
R: $X_A$= 0,396 (CSTR) $X_A$= 0,783 (PFR) $X_A$= 0,783 (Segregação)

6) Reconsidere o exercício anterior e suponha que a reação ocorra adiabaticamente com uma temperatura de entrada igual a 305 K. Qual será a conversão pelo modelo de segregação?
R: $X_A$= 0,927

# LISTA 14

1) Um reator de 1500L conduz reação A➔ B isotermicamente em fase líquida a 100°C. Sabe-se que a reação é exotérmica e que um fluido refrigerante frio é adicionado numa vazão molar $F_R$= 80 mol/min a fim de se manter a temperatura constante. O reator não troca calor através de suas paredes, porém é aberto, possuindo uma evaporação na mesma taxa $F_R$.

DADOS:

$(-r_A) = 0,018C_A \quad \left(\frac{mol}{L.min}\right)$

$\Delta H_{RX} = -754 \frac{J}{mol}$; $\quad \Delta H_{vap} = 140 \frac{J}{mol\ de\ mistura}$

Fração molar de A na fase vapor ( $y_A^v$) em equilíbrio com a fase líquida ($y_A$): $y_A^v = \frac{2y_A}{1+y_A}$

$C_{PA} = C_{PB} = C_{PR} = 75 \frac{J}{mol°C}$

Densidades: $\rho_A = \rho_B = \rho_R = 56 \frac{mol}{L}$ (Fase líquida)

a) Determine o tempo necessário para se atingir $C_A$= 28 mol/L

b) Demonstre que a temperatura de alimentação do fluido refrigerante varia conforme a expressão: $T_R = T - \frac{(-r_A)V(-\Delta H_{RX})}{C_{PR}F_R} + \frac{\Delta H_{Vap}}{C_{PR}}$.

c) Determine a temperatura do fluido refrigerante no instante calculado no item (a).

R: a) t= 36,4 min c) T= 7 °C

2) Um CSTR encamisado de 3491 L opera a reação A + B ➔ C + D, na qual A é alimentado na forma sólida e os demais compostos estão na forma líquida. São dados: calor de reação: $\Delta H_{Rx}$= - 2200 cal/(mol A reagido), energia de ativação: E= 7700 cal/mol, fator de frequência: A= 800 $L.mol^{-1}min^{-1}$, UA= 100 cal/(min.K), T= 80°C, $T_0$= 50°C, $T_a$= 15°C, $F_{A0}$= 3 mol/min, $F_{B0}$= 5 mol/min, $v_0$= 20,2 L/min (total A + B), Calores específicos: A= 60 cal/mol, B= 80 cal/mol, C= 40 cal/mol, D= 100 cal/mol. Massas molares: A= B= 50 g/mol, C= 75 g/mol, D= 25 g/mol, $X_A$= 0,3. Sabe-se que 8000 cal são geradas para cada mol de A dissolvido.

a) Determine a fração mássica de sólidos na saída do reator.

b) Qual ajuste poderia ser feito na temperatura e no volume do reator para se ter dissolução completa de A, mantendo $X_A$=0,3? Demonstre matematicamente

R: a) Ψ= 0,035 b) T= 93,4 °C V= 2132 L

3) Metil etil cetona é um importante solvente industrial que pode ser produzido a partir da desidrogenação de 2-butanol sobre um catalisador de óxido de zinco, tendo a reação global na forma: A ➔ B + C. Os seguintes dados sobre a velocidade de reação foram obtidos em um reator batelada a 490 °C:

| $P_A$ (atm) | 2 | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_B$ (atm) | 5 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| $P_C$ (atm) | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 10 |
| $-r_A$ (mol/(h.gcat)) | 0,044 | 0,04 | 0,069 | 0,06 | 0,043 | 0,059 |

a) Sugira uma lei de velocidade com base nos mecanismos de catálise heterogênea

b) Determine os parâmetros do modelo sugerido e determine o valor de R² ao correlacionar o modelo com os dados da tabela.

R: $(-r_A) = \frac{0.583\left[P_A - \frac{P_B P_C}{102}\right]}{[2,1P_A+1]^2}$

# BIBLIOGRAFIA

FOGLER HS, Elementos de Engenharia das Reações Químicas.
FROMENT GF, BISCHOFF KB, WILDE JD, Chemical Reactors Analysis and Design.
KERN DQ, Processos de Transmissão de Calor.
LEVENSPIEL O, Engenharia das Reações Químicas.
MISSEN RW, MIMS CA, SAVILLE BA, Introduction to Reaction Engineering and Kinetics.
PERRY RH, GREEN D, Perry's Chemical Engineers' Handbook.
ROBERTS GW, Reações Químicas e Reatores Químicos.
TESTER JW, MODELL M, Thermodynamics and its Applications.

# APÊNDICE A – INTEGRAIS DEFINIDAS

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{1-X_A} dX_A = ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) \quad \text{(A1)}$$

$$\int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{1}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{1}{1-X_{A2}} - \frac{1}{1-X_{A1}} \quad \text{(A2)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{X_A}{1-X_A} \quad \text{(A3)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1+\varepsilon_A X_A)} dX_A = \frac{1}{\varepsilon_A} ln(1+\varepsilon_A X_A) \quad \text{(A4)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)}{(1-X_A)} dX_A = (1+\varepsilon_A) ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) - \varepsilon_A X_A \quad \text{(A5)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} - \varepsilon_A ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) \quad \text{(A6)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2}{(1-X_A)^2} dX_A = 2\varepsilon_A(1+\varepsilon_A) ln(1-X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon_A)^2 X_A}{1-X_A} \quad \text{(A7)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1-X_A)(\theta_B-X_A)} dX_A = \frac{1}{\theta_B-1} ln\left[\frac{\theta_B-X_A}{\theta_B(1-X_A)}\right] \qquad \theta_B \neq 1 \quad \text{(A8)}$$

$$\int_0^{X_A} (1-\alpha W)^{\frac{1}{2}} dW = \frac{2}{3\alpha}\left[1-(1-\alpha W)^{\frac{3}{2}}\right] \quad \text{(A9)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{aX_A^2+bX_A+c} dX_A = \frac{-2}{2aX_A+b} + \frac{2}{b} \qquad \text{para } b^2 = 4ac \quad \text{(A10)}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{aX_A^2+bX_A+c} dX_A = \frac{1}{a(p-q)} ln\left[\frac{q}{p}\frac{(X_A-p)}{(X_A-q)}\right] \qquad \text{para } b^2 > 4ac \quad \text{(A11)}$$

em que p e q são as raízes da equação:

$$aX_A^2 + bX_A + c = 0 \qquad \text{i.e., } p, q = \frac{-b \pm \sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(a+bX_A)}{(c+gX_A)} dX_A = \frac{bX_A}{g} + \frac{ag-bc}{g^2} ln\left(\frac{c+gx}{c}\right) \quad \text{(A12)}$$

# APÊNDICE B – INTEGRAIS INDEFINIDAS

$$\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} ln(ax+b) \qquad (B1)$$

$$\int \frac{xdx}{ax+b} = \frac{x}{a} - \frac{b}{a^2} ln(ax+b) \qquad (B2)$$

$$\int \frac{dx}{x(ax+b)} = \frac{1}{b} ln\left(\frac{x}{ax+b}\right) \qquad (B3)$$

$$\int \frac{dx}{(ax+b)^2} = \frac{-1}{a(ax+b)} \qquad (B4)$$

$$\int (ax+b)^n dx = \frac{(ax+b)^{n+1}}{a(n+1)}, \quad \text{Se } n=-1\text{, veja item B1} \qquad (B5)$$

$$\int \frac{dx}{(ax+b)(px+q)} = \frac{1}{bp-a} ln\left(\frac{px+q}{ax+b}\right) \qquad (B6)$$

$$\int \frac{xdx}{(ax+b)(px+q)} = \frac{1}{bp-a} ln\left[\frac{b}{a} ln(ax+b) - \frac{q}{p} ln(px+q)\right] \qquad (B7)$$

$$\int \frac{dx}{(ax+b)^m(px+q)^n} = \frac{-1}{(n-1)(bp-aq)}\left[\frac{1}{(ax+b)^{m-1}(px+q)^{n-1}} + a(m+n-2)\int \frac{dx}{(ax+b)^m(px+q)^{n-1}}\right] \qquad (B8)$$

$$\int \frac{(ax+b)dx}{(px+q)} = \frac{ax}{p} + \frac{bp-aq}{p^2} ln(px+q) \qquad (B9)$$

$$\int \frac{(ax+b)^m dx}{(px+q)^n} = \begin{cases} \frac{-1}{(n-1)(bp-aq)}\left[\frac{(ax+b)^{m+1}}{(px+q)^{n-1}} + a(n-m-2)\int \frac{(ax+b)^m dx}{(px+q)^{n-1}}\right] \\ \frac{-1}{(n-m-1)p}\left[\frac{(ax+b)^m}{(px+q)^{n-1}} + m(bp-aq)\int \frac{(ax+b)^{m-1}dx}{(px+q)^n}\right] \\ \frac{-1}{(n-1)p}\left[\frac{(ax+b)^m}{(px+q)^{n-1}} - ma\int \frac{(ax+b)^{m-1}dx}{(px+q)^{n-1}}\right] \end{cases} \qquad (B10)$$

# APÊNDICE C – REGRA DE SIMPSON

$$\int_{x_0}^{x_3} f(x)dx = \frac{3}{8}h[f(x_0) + 3f(x_1) + 3f(x_2) + f(x_3)]$$

$$h = \frac{x_3 - x_0}{3}$$

$$x_{i+1} = x_i + h$$